



Уральский  
федеральный  
университет

имени первого Президента  
России Б.Н.Ельцина

Физико-  
технологический  
институт

**С. В. ЗВОНАРЕВ**

# ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ И КОНСТРУКЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

Учебно-методическое пособие



Министерство образования и науки Российской Федерации  
Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

С. В. Звонарев

# **ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ И КОНСТРУКЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ**

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано методическим советом  
Уральского федерального университета  
для студентов вуза, обучающихся  
по направлению подготовки  
11.04.04 «Электроника и микроэлектроника»

Екатеринбург  
Издательство Уральского университета  
2018

УДК 621.38-03-022.532(075.8)

ББК 30.377я73

3-43

Рецензенты:

лаборатория квантовой наноспинтроники, электрических явлений и магнитных полупроводников Института физики металлов УрО РАН (зам. завлабораторией канд. физ.-мат. наук А. В. Телегин); научный сотрудник Института химии твердого тела УрО РАН канд. хим. наук Д. А. Еселевич

Научный редактор — профессор, д -р физ.-мат. наук Б. В. Шульгин

**Звонарев, С. В.**

3-43      Функциональные и конструкционные наноматериалы : учебно-методическое пособие / С. В. Звонарев. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2018. — 132 с.

ISBN 978-5-7996-2474-3

Учебно-методическое пособие составлено на основе курса лекций «Исследование материалов микро- и наноэлектроники», читаемого магистрам направления 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника» в Уральском федеральном университете имени первого Президента России Б. Н. Ельцина. Рассмотрены основные функциональные и конструкционные наноматериалы. Представлены методы их получения и области применения, а также описаны их основные свойства.

Пособие предназначено для студентов, аспирантов и специалистов, изучающих материалы микро- и наноэлектроники.

Библиогр.: 35 назв. Табл. 9. Рис. 45.

УДК 621.38-03-022.532(075.8)

ББК 30.377я73

ISBN 978-5-7996-2474-3

© Уральский федеральный  
университет, 2018

# Оглавление

---

<b>Введение .....</b>	<b>5</b>
<b>Часть 1. Функциональные наноматериалы.....</b>	<b>8</b>
1.1. Факторы, определяющие функциональные свойства наноструктурированных материалов.....	9
1.2. Основные принципы получения функциональных наноматериалов.....	11
1.3. Методы получения и применение функциональных наноматериалов.....	15
1.4. Примеры функциональных наноматериалов .....	19
1.4.1. Углеродные наноматериалы .....	19
1.4.2. Полупроводниковые гетероструктуры .....	21
1.4.3. Фотонные кристаллы .....	25
1.4.4. Пленки поверхностно-активных веществ....	27
1.5. Методы исследования наноматериалов.....	31
1.5.1. Сканирующая электронная микроскопия ...	31
1.5.2. Методы исследования химического состава...	37
Практические задания .....	41
№ 1. Определение структуры и параметров нанокерамик методом сканирующей электронной микроскопии.....	41
№ 2. Определение химического состава микро- и нанокристаллического оксида алюминия .....	53
Контрольные вопросы .....	59

<b>Часть 2. Конструкционные наноматериалы.....</b>	<b>60</b>
2.1. Виды конструкционных наноматериалов.....	62
2.1.1. Металлы .....	62
2.1.2. Керамика.....	64
2.1.3. Композиционные материалы .....	65
2.2. Методы получения конструкционных наноматериалов .....	66
2.2.1. Компактирование нанопорошков .....	67
2.2.2. Кристаллизация аморфных сплавов.....	74
2.2.3. Интенсивная пластическая деформация.....	75
2.2.4. Нанопокрyтия, получаеmые осаждением материала на поверхность .....	79
2.3. Свойства конструкционных наноматериалов .....	89
2.3.1. Закон Холла — Петча .....	92
Практические задания .....	96
№ 3. Напыление углерода на диэлектрические наноматериалы .....	96
№ 4. Определение твердости и модуля упругости конструкционных наноструктурных материалов .....	107
Контрольные вопросы .....	124
<b>Библиографический список .....</b>	<b>126</b>

---

## Введение

---

**В**озникновение нанотехнологий и исследование наноматериалов имеет определенную историю. Сначала были путешествия, которые способствовали великим географическим открытиям и формированию новых торговых путей. Люди исследовали два измерения Земли — географические широту и долготу. После появлялись исследования глубины мирового океана, а также покорение космоса. Это, несомненно, дало чрезвычайно много — и перспективы освоения новых горизонтов, и понимание процессов, происходящих на Земле и вне ее, особенно в области освоения новых источников энергии. Людям покорились третье измерение. Потом они задумались о времени и постепенно научились изучать как геологические и космические события, длящиеся миллиарды лет, так и быстротечные фемтосекундные процессы, значительно более быстрые, чем, скажем, выстрел или удар молнии. Так покорились четвертое измерение, давшее ключ к пониманию того, как именно все ранее изученные процессы происходят в действительности. Наконец свершилось новое чудо — мы вплотную приблизились к освоению пятого измерения, связанного с возникновением нанотехнологий.

Нанотехнологии — детище современной фундаментальной науки. Последние достижения свидетельствуют о возможности создания новых поколений функциональных материалов, а проекты возможного использования нанотехнологий затрагивают практически все области человеческой деятельности. В то же время постепенно происходит переосмысление научных фантазий, которые приобретают черты реалистичности.

В настоящее время предполагается комплексное решение проблем нанотехнологий как в фундаментальном, так и в прикладном направлениях с выделением свыше тысячи на-

правлений поиска, объединенных вокруг нанoeлектроники, нанобиотехнологии, молекулярной электроники, нанoeлектромеханики, нанoэнергетики, оптоэлектроники, создания новых поколений функциональных и конструкционных наноматериалов, наноматериалов для медицины, машиностроения и робототехники, компьютерных технологий, экологии, авионавтики, систем безопасности и борьбы с терроризмом.

Для большинства материалов, особенно объемных, целесообразно рассматривать различные уровни структуры от нанометровых до миллиметровых и понимать, что они тесно взаимосвязаны. В некоторых случаях определяющими являются фрагменты не нано-, а микрометровых размеров (например, фотонные кристаллы или клетки млекопитающих), поэтому в общем случае следует стремиться к созданию материалов с оптимальным размером фрагментов их структуры, определяющим функциональные или конструкционные свойства [1].

Нанотехнологии — это совокупность процессов, позволяющих создавать материалы, устройства и технические системы, функционирование которых определяется в первую очередь наноструктурой, т. е. фрагментами структуры размером от 1 до 100 нм [2]. Наноматериалы — материалы, функциональные свойства которых определяются наноуровнем их структуры [3].

Наноматериалы характеризуются несколькими основными чертами, делающими их вне конкуренции по сравнению с другими веществами, практически используемыми в деятельности человека. Во-первых, все такие материалы действительно состоят из очень мелких частиц, которые нельзя увидеть невооруженным глазом. Данная особенность показывает суперминиатюризацию, приводящую к тому, что на единице площади можно разместить больше функциональных наноустройств, что жизненно важно для нанoeлектроники или для достижения суперплотной магнитной записи информации. Кроме того, ничтожный размер делает для наноустройств доступным поч-



-----

ти любые закоулки человеческого тела или части макромашин, в которые не проникнет ничто другое.

Во-вторых, наноматериалы обладают большой площадью поверхности, ускоряющей взаимодействие между ними и средой, в которую они помещены, что может позволить каталитически активным материалам в миллионы раз ускорить химические или биохимические реакции. Интересное применение — разложение воды для водородной энергетики на водород и кислород в присутствии наночастиц диоксида титана, который всем нам известен как компонент титановых белил. Нанофильтры позволяют отсеять бактерии или эффективно поглотить примеси или токсины. Наночастицы также могут «таскать» за собой необходимые лекарства, программируемо доставляя их к заранее выбранной цели, например, раковой опухоли, а также при гипертермии.

В-третьих, наноматериалы уникальны тем, что такое вещество находится в особом, «наноразмерном», состоянии. Изменения основных характеристик обусловлены не только малостью размеров, но и проявлением квантово-механических эффектов при доминирующей роли поверхностей раздела. Эти эффекты имеют место при таком критическом размере, который соизмерим с так называемым корреляционным радиусом того или иного физического явления. Характерной особенностью наночастиц является также отсутствие точечных дефектов. Это делает, в частности, полупроводниковые наночастицы идеальными элементами совершенных энергосберегающих лазерных и светоизлучающих элементов. А индивидуальные углеродные нанотрубки обладают прочностью, в десятки раз превышающей прочность лучшей стали. При этом они во много раз выигрывают у стали и по своей удельной массе. Все эти признаки вполне объясняют тот факт, что даже грамм наноматериала может быть более эффективен, чем тонна обычного вещества, и что их производство — вопрос не количества, не тонн или километров, а качества человеческой мысли.

---

## Часть 1.

# Функциональные наноматериалы

---

**Т**енденции развития современного материаловедения — это удивительный, но пока еще не совсем оптимальный, многокомпонентный сплав направлений развития века прошлого и века наступившего. Значительная часть фактических знаний, составляющих основу неорганической химии, т. е. химии элементов и образуемых ими простых и сложных веществ, была накоплена достаточно давно, однако во второй половине XX века неорганическая химия оказалась в тени фантастических достижений органической химии и химии живых систем. Прогресс в электронике, фотонике, сенсорике и спинтронике, немыслимый без создания новых поколений функциональных материалов, привел к своего рода ренессансу неорганической химии, наблюдаемому последние 10—15 лет.

Большое значение в области неорганического материаловедения имеют твердофазные электролиты и электродные материалы (топливные ячейки, источники тока, сенсоры в кардиохирургии, электрическом транспорте, сотовой связи), новые оптоволоконные стекла (проект транстихоокеанского волоконного кабеля), материалы на основе нитрида кремния (автомобильные двигатели и пр.), высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП томографы, системы генерации, хранения и передачи энергии, поезда на магнитной подушке, сверхбыстрые компьютеры, ядерные реакторы и пр.), материалы со сверхвысокими температурами плавления (новые высокотемпературные технологические процессы), наноматериалы

(сверхтвердые композиционные материалы, молекулярные компьютеры и пр.).

### **1.1. Факторы, определяющие функциональные свойства наноструктурированных материалов**

---

Принципиальная важность наноразмера заключается в том, что на этом участке пространственной шкалы реализуются особые химические и физические взаимодействия. В действительности любые объекты и материалы можно и нужно изучать на разных пространственных масштабах, особенности структуры и свойств материалов на которых лишь в неразрывной совокупности предопределяют его конечные свойства, важные для фундаментальных исследований и, конечно, практики. Кроме макроуровня и атомарного уровня, обычно выделяют масштабный уровень «микро», который задает так называемые «структурно-чувствительные» свойства материала, зависящие, например, от размера зерен керамики. Большую роль часто играет и субмикронный масштаб. Таким образом, в конечном счете, для создания наноматериалов оказывается важным не только их состав и размер, но и такие понятия, как размерность и упорядочение в системе. Это характерно для нанотехнологий — новое качество, как правило, получается только при правильно организованной структуре на более крупных масштабах, чем нано.

Нано- и микроструктурированные функциональные материалы характеризуются следующими факторами:

- состав;
- размер (1, 10, 100 нм);
- размерность (0D-, 1D-, 2D-, 3D-материалы);
- степень упорядочения.

Все эти факторы определяют свойства наноматериалов. Наноструктуры характеризуют такие факторы, как размер и сте-

пень упорядочения. «Текстуры» — степень упорядочения и размерность. Домены — размерность и функциональные свойства материалов. Квантовые эффекты определяются функциональными свойствами и размером материала.

С целью разработки новых поколений наноматериалов и развития нанотехнологий необходима сильная взаимосвязь между фундаментальными и прикладными исследованиями. Среди областей применения, где необходимо создавать новые функциональные и конструкционные наноматериалы на основе фундаментальных исследований, можно выделить быстроразвивающиеся в настоящее время энергетику, электронику, авиацию и космос, медицину и биотехнологии [2].

Во многих наукоемких направлениях, включая создание наноматериалов, перспективы и успех проведения исследований не могут обеспечиваться даже за счет фундаментальных исследований. В этой связи движение от идеи до создания практического продукта может занять значительное время и израсходовать существенное количество ресурсов.

Свойства наноматериалов определяются следующими параметрами [2]:

- химический состав материала;
- структура материала;
- морфологическая организация;
- размер структурных элементов;
- размерность структуры;
- степень упорядочения составляющих фрагментов.

Естественным способом получения наноматериалов могут быть самосборка и самоорганизация. Создание наноструктурного упорядочения при самосборке обеспечивается в первую очередь конкуренцией сил взаимодействия. К указанным взаимодействиям чаще всего относят гидрофильные/гидрофобные взаимодействия, силы гравитации, Ван-дер-Ваальсовы или кулоновские взаимодействия. В литературе [2] под самосборкой понимается процесс образования упорядоченной надмолеку-

лярной структуры или среды, в которой в практически неизменном виде принимают участие только компоненты (элементы) исходной структуры, аддитивно составляющие или «собирающие» как части целого результирующую сложную структуру. Самоорганизация в свою очередь — способ создания структур на высоком уровне иерархии структуры в сравнении с уровнем исходной системы. Этот процесс обеспечивается за счет множественных взаимодействий элементов на более низких уровнях, где уже не действуют законы коллективного поведения упорядочиваемой системы. Разнообразные энергии взаимодействий и наличие ограничений степеней свободы, связанных с различными структурными уровнями системы, определяют процессы самоорганизации [2].

## **1.2. Основные принципы получения функциональных наноматериалов**

---

При рассмотрении природы различных явлений в наносистемах и процессов, происходящих при получении и функционировании наноматериалов, следует проводить детальный анализ взаимодействий в ансамблях нанообъектов. Данное взаимодействие обусловлено образованием новых химических связей в комплексы наночастиц с учетом их агрегирования, а также обменными энергетическими процессами. При этом важным становится связь энергии и дальности действия, взаимодействие которых осуществляется на различных уровнях иерархии структуры. И именно подобный подход сможет предсказать свойства и поведение реальных объектов. При этом динамика и различные транспортные явления, включая перенос вещества, энергии и заряда, также определяют функциональные характеристики наноматериалов. Помимо размерных эффектов существенное влияние на свойства нанообъектов оказывают размерность

системы и степень упорядочения составляющих элементов. Указанные факторы значительно меняют интегральные характеристики комплекса упорядоченных и взаимодействующих нанообъектов. В этой связи самосборка и самоорганизация — два наиболее эффективных подхода для формирования упорядоченных наноструктур [2].

Создание наноматериалов с заданными свойствами является достаточно сложной научной и практической задачей, которая должна обеспечивать взаимосвязь фундаментальных особенностей наноматериалов и практическое взаимодействие нанообъектов на всех уровнях иерархии структуры. Получение наноматериалов означает создание метастабильных систем с заданной иерархической пространственной организацией, при которой реализуются требуемые уникальные физические, физико-химические и биологические свойства. Большинство существующих методов синтеза наноматериалов при указанных требованиях не способны обеспечить нужный результат. В этой связи необходимо создавать новые методики получения наноструктур, обеспечивающие синтез различных классов наноматериалов. Сегодня уже становится понятным, что собирать наноматериалы последовательно из атомов недостижимая задача, поэтому выделяют новые подходы, которые будут способствовать созданию материалов снизу-вверх: самосборка, самоорганизация и использование шаблонов. Особенно данные подходы могут дать положительный результат в сочетании с химическими методами, сформировав так называемые методы «мягкой химии». Эволюция наносистемы на различных стадиях получения целевого наноматериала носит характер температурно-временных превращений [2].

Создание наноматериалов с заданными свойствами возможно в случае самосборки, когда из отдельных элементов образуется более сложная упорядоченная структура, или в случае самоорганизации за счет объединения различных по рангу элементов в наноструктурированное состояние. При этом для обеспече-

ния определенного доминирования тех или иных взаимодействий возможно введение шаблонов для образования структуры. К таким шаблонам можно отнести поверхностно-активные вещества, полидентантные лиганды, жидкокристаллические матрицы, дендримеры и др. Подобный метод синтеза обеспечивает создание наноструктурированных материалов с высокой воспроизводимостью и высоким количественным выходом [2].

Одним из показателей эффективности фундаментальных исследований является разработка новых типов наноматериалов, созданных на основе новых технологий получения наноструктур. Данный факт обуславливает выбор соответствующих методов получения, определяемых требованиями конечного продукта. Разработка фундаментальных принципов получения наноматериалов должна быть необходимым условием для создания на их основе нового поколения материалов и изделий. Целесообразность синтеза наноматериалов определяется наличием двух основных причин. Первая связана с тем, что применение дорогостоящего оборудования и трудоемких процессов приведет к созданию новых материалов, обладающих принципиально новыми физическими свойствами в сравнении с существующими материалами, что в последующем окупит затраты на их разработку. Вторая причина вызвана потребностью в миниатюризации устройств при сохранении высокой эффективности использования и снижении их энергоемкости и энергопотребления. Стремление к миниатюризации практически во всех областях науки и техники является драйвером к созданию нового поколения исследовательских приборов и систем [2].

Моделирование как метод исследования может как интерпретировать экспериментальные данные, так и предсказать различные уникальные свойства наноматериалов, что значительно упрощает процесс создания новых структур. В этой связи моделирование является важнейшей составляющей исследований в области наносистем и нанотехнологий. Моделирование в области наноматериалов основано на фундаментальных знаниях

и включает методы расчета «из первых принципов», базы данных физических характеристик, теорию строения структуры и поведения сложных систем, а также перспективные алгоритмы разработки и реализации программ. К сожалению, указанные алгоритмы требуют обработки больших массивов данных в режиме реального времени, что делает моделирование трудоемким и высокочувствительным процессом. Указанное моделирование является многомасштабным, поскольку объединяет описательные модели поведения системы на уровнях от нано до макроуровня и прогноз о функциональных характеристиках всего наноматериала. В настоящее время моделирование структуры и свойств наноматериалов возможно за счет применения суперкомпьютеров, использующих параллельные алгоритмы вычислений. Важность методов исследования наносистем и наноматериалов трудно переоценить. Разработка новых методов анализа наноматериалов, в первую очередь связанных с визуализацией структуры (сканирующая зондовая и электронная микроскопия), сформировала интерес к нанотехнологиям. В связи с важностью и необходимостью внедрения продуктов нанотехнологий актуальными становятся вопросы их аттестации, сертификации и лицензирования. В первую очередь создание новых практических методов исследования наноматериалов основано на разработке теоретических моделей и программного обеспечения, которые определяют функционирование приборов и систем. Следует заметить, что изучение структуры и свойств наноматериалов в большей степени происходит при предельных возможностях исследовательских приборов и методов, лежащих в основе их работы. При этом анализ структуры и свойств наноматериалов должен обеспечиваться совокупностью различных методик анализа и их последующей интерпретацией. Неотъемлемой научной задачей становится создание методологических подходов для изготовления наноматериалов, основанных на метрологических принципах [2].



### **1.3. Методы получения и применение функциональных наноматериалов**

---

К настоящему моменту существуют методы получения наноматериалов в виде нанопорошков, пленок и включений различных матриц. Нанофазой в данном случае могут являться ферро- и ферритмагнетики, металлы, полупроводники и диэлектрики. Наиболее важными факторами, которые необходимо учитывать в ходе синтеза наночастиц, принято считать следующие [4]:

1. Неравновесность систем. Спонтанное зародышеобразование и отсутствие агрегации, вызванное термодинамической неустойчивостью наносистем, позволяет создавать наноматериалы в неравновесных состояниях.

2. Высокая химическая однородность. Данная особенность достигается за счет отсутствия разделения компонентов в пределах одной наночастицы и между ними.

3. Монодисперсность. В силу зависимости свойств материала от размера структурных элементов именно узкое распределение по размерам будет определять уникальность функциональных свойств получаемых наноматериалов.

При этом существуют наноструктуры на основе мицеллярных структур или пленок Ленгмюра-Блоджетт, для которых выполнение указанных выше условий не требуется, поскольку данные структуры являются термодинамически стабильными.

Методы получения наноматериалов в зависимости от способа формирования классифицируются на две группы: «сверху вниз», характеризующиеся ростом наночастиц или их сборкой из отдельных атомов, и «снизу вверх», основанные на измельчении частиц до наноразмеров.

Другая классификация является очень условной и предполагает деление методов синтеза по способу получения и стабилизации наночастиц. Согласно этой классификации методы синтеза наночастиц подразделяют на химические и физические,

а иногда выделяют еще и механические. Однако четкой границы между этими группами методов не существует. К чисто химическим методам можно отнести такие способы получения, в которых наночастицы образуются из прекурсоров, не подвергающихся сильному воздействию, например, испарению.

Методы получения наноматериалов можно разделить на методы [4]:

- «Снизу—вверх»:
  - испарение в электрической дуге;
  - лазерное испарение;
  - химическое осаждение из газовой фазы (CVD);
  - магнетронное распыление;
  - синтез в нанореакторах;
  - золь-гель метод;
  - гидротермальный синтез;
  - синтез в сверхкритических растворах
  - и др.
- «Сверху—вниз»:
  - механический помол;
  - сонохимия;
  - удаление компонента гетерогенной системы
  - и др.

Примерами химических методов являются золь-гель синтез, синтез в мицеллах, химическое осаждение, удаление одного из компонентов гетерогенной системы. Особое место занимают методы, где наночастицы образуются в результате различных «физических» воздействий, например, ультразвука или микроволн. С одной стороны, микроструктура получаемых в ходе воздействия наноматериалов во многом определяется параметрами физического воздействия: частотой, интенсивностью и так далее. Однако это воздействие в первую очередь инициирует прохождение в реакционной смеси различных процессов, в первую очередь химических реакций, что и приводит к формированию материала с особенной микроструктурой, фазовым

составом, уникальными функциональными свойствами. Следует отметить, что зачастую получить материал, обладающий такими свойствами, не используя соответствующее «физическое» воздействие, невозможно. Поэтому эти методы часто относят к промежуточной группе — физико-химической. В эту группу также включают сольвотермальный синтез, синтез в сверхкритических растворителях, пиролиз аэрозолей и большинство методов роста наночастиц или пленок из газовой фазы, например, химическое осаждение из газовой фазы (CVD), рост наноструктур по механизму пар-жидкость-кристалл.

Отдельно следует упомянуть методы, которые традиционно относят к чисто физическим. В отличие от химических и физико-химических методов чисто физические методы не предполагают образование новых соединений из прекурсоров в ходе химических реакций, хотя новые химические связи при росте наноструктур, безусловно, образуются. В качестве примеров можно привести молекулярно-лучевую эпитаксию и различные способы испарения с последующим контролем роста в инертной атмосфере и стабилизацией наночастиц. Однако следует отметить, что если рост наночастиц происходит не в инертной атмосфере, то могут происходить различные химические реакции, что, например, используется для получения оксидных наночастиц, которые синтезируют в присутствии кислорода.

Кроме того, к физическим методам получения наноструктур следует отнести различные разновидности литографии. Современные литографические технологии позволяют получать полупроводниковые транзисторы размером около 45 нм, и эта область очень быстро развивается в связи с тенденцией к миниатюризации элементов электронных схем. В отличие от приведенных выше примеров литография является примером подхода «сверху вниз». Следует отметить, что в настоящий момент подход «сверху вниз» является наиболее надежным для создания элементов памяти компьютеров и электронных схем, так как позволяет прецизионно контролировать размер и распо-

ложение всех элементов и создавать из них большие массивы. Использование подхода «снизу-вверх» кажется перспективным, так как с помощью процессов самосборки можно также создавать достаточно большие массивы из одинаковых элементов, причем размер этих элементов может быть гораздо меньше, чем предел литографии в настоящее время. Однако использование самосборки имеет, по меньшей мере, один недостаток — неизбежное с точки зрения термодинамики наличие дефектов упаковки элементов.

Другими примерами подхода «сверху-вниз» являются механический помол и механохимический синтез. Помол широко используется для измельчения частиц, хотя зачастую их конечный размер находится не в нано- (1–100 нм), а в субмикронном (100–1000 нм) диапазоне. Кроме того, с помощью механического воздействия можно получать новые соединения, синтез которых с помощью обычных химических методов сильно затруднен.

Выделяют следующие направления применения функциональных наноматериалов [4]:

- Инженерия (нанoeлектромеханические устройства, молекулярные и наномоторы, системы позиционирования на наноуровне и наномашин, методы нанолитографии и молекулярного дизайна).
- Электроника (полевые транзисторы, нанопровода, диоды, выпрямители, элементы молекулярной электроники, системы с высокой плотностью записи информации).
- Оптика (лазеры с перестраиваемой длиной волны, люминесцентные источники излучения, точные оптические системы, волноводы с принципом полного внутреннего отражения и дифракции светового излучения).
- Катализ (катализаторы на основе наноструктурированных материалов для селективного катализа, молекулярные сита и селективные адсорбенты).
- Материаловедение (бездефектные наноматериалы, нано-

материалы с заданными свойствами, методы самоорганизации наноструктур).

- Трибология (перспективные пары трения и смазочные материалы на основе наноструктур и фуллеренов).
- Медицина (ДНК, РНК и белковые структуры, маркеры вирусов и антител, магнитные жидкости для лечения раковых заболеваний, системы точной доставки лекарств, биосовместимые материалы).
- Молекулярный дизайн (манипуляция отдельными атомами и молекулами).

При этом следует заметить, что часто между данными направлениями размываются границы применения функциональных наноматериалов, а наиболее перспективными направлениями считаются наноэлектромеханические системы, нано- и молекулярная электроника.

## **1.4. Примеры функциональных наноматериалов**

---

### **1.4.1. Углеродные наноматериалы**

Углерод — химический элемент с атомным номером 6, атомной массой 12 и электронной конфигурацией атома С в основном состоянии  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Уникальная способность атомов углерода соединяться между собой с образованием прочных и длинных цепей и циклов привела к возникновению громадного числа разнообразных органических соединений углерода и возникновению жизни.

Открытие фуллеренов началось примерно с середины 60-х гг. прошлого века Д. Джонсом. В это время им было показано, что внедрение пятиугольника в гексагональную решетку графита приводит к образованию сложной искривленной поверхности.

В начале 70-х гг. прошлого века Е. Осава было предсказано существование полой высокосимметричной молекулы  $C_{60}$  со структурой в виде усеченного икосаэдра.

В настоящее время понятие «фуллерены» применяется к широкому классу многоатомных молекул углерода  $C_n$ , где  $n$  — 60 и более, и твердым телам на их основе (рис. 1). Термин «фуллерен» берет свое начало от имени американского архитектора Бакминстера Фуллера, который применял такие структуры при конструировании куполов зданий. По этой причине молекулу  $C_{60}$  часто называют бакминстерфуллереном.

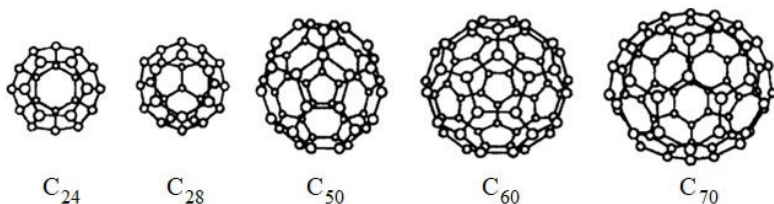


Рис. 1. Многообразие молекул фуллеренов

С 1991 года интерес к изучению углеродных нанотрубок (УНТ) постоянно увеличивается, что обусловлено их уникальным строением, электронной структурой и механическими свойствами. Указанные особенности определяют применение УНТ как элементов наноэлектроники, армирующего наполнителя наноматериалов и зондов сканирующей микроскопии [4].

Уникальные свойства нанотрубок определяются в первую очередь двумя факторами: схожесть с графитовым слоем и тубулярностью структуры. Различные варианты сверток графитового слоя и изменение его диаметра определяют множество получаемых структур нанотрубок и их функциональных свойств. Следует заметить, что в области объединения разных структур нанотрубок происходит изменение типа проводимости. За счет внедрения атомов или кластеров других элементов возможно варьировать свойства фуллеренов.

В качестве иллюстрации строения нанотрубки можно представить лист графита, который свернут в цилиндр. При этом рост углеродной нанотрубки осуществляется совершенно по другим принципам. Аналогично графиту атомы углерода в нанотрубках связаны с тремя соседними атомами ковалентными связями за счет  $sp^2$ -гибридизации, углы между связями равны  $120^\circ$ , а перпендикулярно графитовой плоскости располагаются  $p_z$ -орбитали, участвующие в слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействиях. При этом углеродные атомы связываются также с помощью  $sp^3$ -гибридизации орбиталей [4].

Длина одностенной углеродной нанотрубки может достигать десятки микрон. При этом концы подобных цилиндров закрыты фуллереноподобной сферой и, следовательно, минимальный диаметр одностенной нанотрубки соответствует диаметру фуллерена  $C_{60}$ , который является минимально возможным фуллереном, существующим на конце нанотрубки. Для таких нанотрубок возможно две конфигурации — зигзагообразная и креслообразная. При этом каждой конфигурации соответствует определенный вектор свертки графитового слоя, диаметр трубки и структура замыкающей полусферы. Фуллерен  $C_{60}$  является замыкающей полусферой в зигзагообразной конфигурации, полученной разрезанием его перпендикулярно оси 3-го порядка, а в креслообразной — перпендикулярно оси 5-го порядка [4].

#### 1.4.2. Полупроводниковые гетероструктуры

В настоящее время полупроводниковые гетероструктуры представляют собой основу многочисленных исследований фундаментальных физических свойств, а также разнообразных приборных приложений. При этом достижения современных технологий широко используются при проведении фундаментальных исследований. Примером может служить целочисленный квантовый эффект Холла в двумерном электронном газе,

который был сформирован в МОП-транзисторе в режиме инверсии. С другой стороны, фундаментальные исследования зачастую приводят к созданию методов и технологий, имеющих важное практическое значение. Так, например, метод селективного легирования полупроводниковых гетероструктур первоначально был разработан в рамках фундаментальных исследований свойств двумерного электронного газа, которые впоследствии привели к открытию дробного квантового эффекта Холла. В настоящее время этот прием используется при создании конструкции практически всех современных гетероструктурных полевых транзисторов. В результате такого плодотворного взаимодействия физика и технология полупроводниковых гетероструктур в короткие сроки достигли высокой степени совершенства и играют определяющую роль в развитии таких важных современных направлений экономики, как лазерная техника, СВЧ-техника, электронная техника для систем телекоммуникаций и связи, вычислительных систем, светотехника.

Основной элемент гетероструктуры — гетеропереход, представляющий собой контакт двух химически различных материалов, при котором кристаллическая решетка одного материала без нарушения периодичности переходит в решетку другого материала. Образование такого перехода возможно только для определенных пар материалов (гетеропар) с одинаковым типом и ориентацией решеток и близкими значениями периодов решетки. На гетеропереходе происходит скачкообразное изменение свойств материала: эффективной массы, ширины запрещенной зоны и положения краев зон (валентной зоны и зоны проводимости в полупроводниках), упругих и фононных характеристик, диэлектрической и магнитной проницаемостей, намагниченности (в магнитных гетероструктурах) и т. д. Практически с каждым из перечисленных свойств связаны конкретные приборные применения гетеропереходов и гетероструктур.



Гетероструктура может содержать один или несколько гетеропереходов. Согласно принятой в последнее время классификации объекты, одного или нескольких размеров, которые находятся в диапазоне от 1 до 100 нм, относятся к наноструктурам. Например, типичный пример наноструктуры — два близко расположенных гетероперехода. Если энергия носителей заряда (край соответствующей разрешенной зоны) в пространстве между гетеропереходами меньше, чем снаружи, то такая гетероструктура представляет собой квантовую яму, в которой локализованы носители заряда. Масштаб 100 нм соответствует характерной длине волны электрона в полупроводниковых гетероструктурах при низких температурах. Поэтому на таких масштабах сказывается волновая природа носителей заряда, и их описание требует использования законов квантовой механики. В частности, в силу ограничения движения носителей заряда в направлении роста квантовой ямы их энергетический спектр квантован (размерное квантование). Существенно квантово-механический характер процессов и явлений служит основанием для выделения наноструктур в принципиально новый класс объектов, отличный от макроскопических систем и структур. В реальных полупроводниковых гетероструктурах широкозонную область вблизи гетероперехода часто легируют. При этом объемный заряд ионизированной примеси создает электрическое поле, формирующее узкую квантовую яму в области материала с меньшей шириной запрещенной зоны непосредственно вблизи плоскости гетероперехода. Поэтому даже отдельно взятый такой гетеропереход также представляет собой наноструктуру.

Основной технологией создания полупроводниковых гетероструктур служит эпитаксия. Первые гетероструктуры были получены методом жидкофазной эпитаксии (МЖЭ). В настоящее время наиболее распространены молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) и эпитаксия металлоорганических соединений из газовой фазы. Оба метода достигли высокого совершенства,

но если первый в целом считается более точным и управляемым, то второй обеспечивает более высокую производительность и низкую себестоимость изделий. Существенно, что экологические параметры МЖЭ выше, чем МЛЭ. Поэтому именно МЖЭ наиболее распространены в университетских лабораториях. Однако стоимость самих установок МЛЭ при этом меньше, чем МЖЭ.

В ряду других методов создания объектов с нанометровыми размерами, формирующих спектр современных нанотехнологий, эпитаксия полупроводниковых гетероструктур занимает особое место. Современный уровень развития технологии эпитаксии гетероструктур позволяет выращивать объекты, состав и структура которых формируются с исключительно высокой — атомной степенью точности. Это открывает необычайно широкие перспективы для конструирования и создания твердотельных структур с заранее заданными физическими свойствами. Фактически реализована возможность формирования требуемой для тех или иных приложений и целей зонной диаграммы и управления симметрией и структурой волновых функций и матричных элементов операторов различных физических величин и взаимодействий. Достигнутый уровень часто подчеркивают терминами «инженерия зонной структуры» и «инженерия волновых функций», применяемыми к современной физике и технологии полупроводниковых гетероструктур в целом.

Полупроводниковая структура представляет собой некую границу раздела, в которой присутствует полупроводниковый материал. Сюда относятся: граница раздела между областями с дырочной и электронной проводимостями внутри полупроводникового кристалла ( $p$ - $n$ -переход), граница раздела между слоями полупроводника с различной шириной запрещенной зоны (гетеропереход), контакт «металл-полупроводник» (диод Шоттки), структура «металл-диэлектрик-полупроводник» (МДП-структура).

Электронно-дырочные переходы и МДП-структуры — основа элементной базы интегральных микросхем, а гетеропереходы — основа оптоэлектронных приборов различного назначения. Многие наноструктуры созданы при разработке все более миниатюрных структур рассмотренного выше типа. С уменьшением размера структур были выявлены новые полезные для электроники физические (в основном квантово-механические) эффекты. Обычно их называют размерными.

Универсальные схемные свойства ярко выражены у  $p$ - $n$ -перехода. Поэтому рассмотрим особенности этой структуры более подробно.

### 1.4.3. Фотонные кристаллы

В спектре собственных электромагнитных состояний наноматериала могут формироваться запрещенные зоны за счет пространственно-периодической модуляции диэлектрической проницаемости в объеме наночастиц. Структуры, проявляющие указанный эффект, называются фотонными кристаллами. Образование фотонной зонной структуры обусловлено брэгговским отражением электромагнитных волн на периодическом возмущении профиля диэлектрической проницаемости. Таким образом, аналогично электронной зонной структуре создается фотонная запрещенная зона, под которой понимается спектральная область с невозможностью распространения света во всех возможных направлениях. При этом энергетическое положение запрещенных зон зависит от периода модуляции диэлектрической проницаемости, а ширина зоны — от контраста диэлектрической проницаемости [4].

Изучение фотонных кристаллов одно из интенсивно развивающихся направлений физики твердого тела, а также оптики и материаловедения. Фотонные кристаллы могут быть использованы для изготовления на их основе новых оптических и лазерных приборов и систем. Существование запрещенной зоны в определенной области частот позволяет конструирование устройств

управления световым потоком с помощью фотонных кристаллов. Так, за счет брэгговского отражения от разных плоскостей свечение с запрещенными длинами волн расщепляется на несколько световых потоков. Отсутствие разрешенных состояний в фотонной запрещенной зоне препятствует излучению света. С учетом подавления спонтанного излучения структура «фотонный кристалл — лазер» будет иметь высокий КПД лазера [4].

Интенсивное исследование в последнее время материалов с фотонной запрещенной зоной обусловлено их перспективным применением в устройствах спонтанного излучения, низкороговых оптических переключателей и ограничителей [4].

Фотонные кристаллы являются наиболее перспективными материалами для разработки новых приборов современной электроники, поскольку фотоны являются самыми быстрыми носителями информации. В этой связи в ближайшее время можно ожидать появление так называемых оптических компьютеров, что приведет к существенным изменениям в технологии передачи данных. Фотонные кристаллы могут использоваться при создании телекоммуникационных систем с низким коэффициентом затухания, низкороговых лазерных излучателей и сверхбыстрых оптических переключателей потоков информации [4].

В последнее время интерес к фотонным кристаллам возрастает, о чем свидетельствует рост публикаций и количество проводимых научных конференций по данной тематике. Ведутся разработки по изготовлению трехмерных фотонных кристаллов, которые должны иметь полную фотонную запрещенную зону в видимой и ближней ИК областях спектра. К сожалению, не существует ни одного метода, способного обеспечить получение бездефектных фотонных кристаллов с толщиной более 30 структурных ячеек [4].

В настоящее время изучаются фотонные свойства наноконпозитов синтетических опалов и полупроводников с целью их перспективного применения за счет их дешевого и технологического производства.

#### 1.4.4. Пленки поверхностно-активных веществ

Многие из нас в детстве любили пускать мыльные пузыри, а когда мыли руки — наблюдать образование мыльной пены на границе воды и воздуха. Однако мало кто в юном возрасте знает, какие физико-химические процессы лежат в основе формирования этих мыльных сфер. Стенка обычного мыльного пузыря образована прослойкой воды, покрытой с обеих сторон тонкой пленкой поверхностно-активных веществ (ПАВ), обладающих амфифильными свойствами. Молекулы ПАВ стабилизируют границу пленки с воздухом и определяют отличие механических свойств такого раствора от чистой воды, увеличивая удельную площадь поверхности жидкости. Это и есть одно из проявлений активности ПАВ — изменения поверхностного натяжения жидкостей. Этот эффект можно увидеть и по-другому. Нанесенная на поверхность тефлоновой сковородки капля воды принимает форму шарика, стараясь уменьшить площадь контакта с поверхностью (рис. 2). Растеканию капли препятствуют силы поверхностного натяжения. Но если вместо воды взять каплю раствора ПАВ, то она быстро растечется по поверхности тефлона, образуя тонкую пленку.

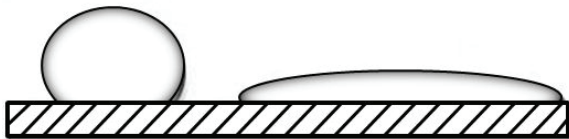


Рис. 2. Капля воды (слева) и ПАВ (справа) на тефлоновой поверхности

В общем случае поверхностно-активные вещества представляют собой органические молекулы, обладающие способностью самопроизвольно собираться (адсорбироваться) на границе раздела двух фаз, образуя мономолекулярную пленку и изменяя при этом поверхностную энергию твердой фазы (или поверх-

ностное натяжение жидкости). Наиболее часто встречающимся примером ПАВ являются соли жирных кислот (например, стеарат натрия  $C_{17}H_{35}COONa$ ), входящие в состав мыла. Чем сильнее вещество изменяет поверхностное натяжение, тем больше его поверхностная активность. Оценить поверхностную активность соединения можно без использования специального оборудования. Самый простой способ — по количеству образуемой при перемешивании пены и скорости ее оседания. Другими словами, чем лучше пенится стиральный порошок, тем больше количество или активность ПАВ, которые он содержит, и тем эффективнее ПАВ будет покрывать частицы грязи на одежде.

В концентрированных растворах молекулы ПАВ способны собираться в агрегаты, состоящие из десятков, сотен или даже тысяч молекул. Такие образования называют мицеллами, а при больших концентрациях амфифильные ПАВ переходят в жидкие кристаллы.

ПАВ активно применяют в горно-добывающей промышленности для разделения руд. Этот процесс, называемый флотацией, основан на засыпании руды в пенный раствор. При этом одни компоненты руды смачиваются и тонут, а другие — не смачиваются и уносятся пеной, что позволяет избавиться от пустой породы. В быту мы чаще всего используем ПАВ в качестве моющих средств. Это мыло, стиральные порошки, средства для мытья посуды, пены для ванн, гели для душа и др. Моющее действие ПАВ объясняется способностью молекул разрушать кусочки загрязнений и растворять их в воде, образуя коллоидные растворы или золи. Большинство ПАВ, входящих в состав моющих средств, в природе не встречаются, а синтезируются химически. Синтетические ПАВ обладают сильной поверхностной активностью и большой склонностью к адсорбции на различных поверхностях. Вот почему так важно после их использования тщательно промывать кухонную посуду водой. ПАВ широко применяют и для изменения свойств высокомолекулярных соединений — адсорбируясь на макромолекулах поли-

мера или биомолекулы, ПАВ изменяют форму полимерной цепочки и влияют на свойства материала.

В нанотехнологиях ПАВ обычно используют как строительные блоки мицелл, самособирающихся монослоев, пленок Ленгмюра — Блоджетт, а также в качестве наномодификаторов. Без поверхностно-активных веществ невозможен синтез монодисперсных наночастиц и их стабилизация в растворах.

Наночастицы могут быть получены также и в жидких средах, что исключает контакт их с воздухом. ПАВ покрывает наночастицы и препятствует их агрегированию. Такие металлические частицы называют пассивированными, поскольку они покрыты слоем другого вещества. Следует заметить, что химическая природа этого слоя оказывает существенное влияние на свойства наночастицы. Так, кристаллическая структура изолированной наночастицы может отличаться от структуры лиганд-стабилизированной наночастицы. Лиганд-стабилизацией называется присоединение неметаллических ионных групп к металлическим атомам или ионам. Изменение кристаллической структуры наночастицы может отразиться на многих ее свойствах, в частности — на электронной структуре [5].

ПАВ являются уникальным объектом коллоидной химии, представляя собой органические вещества (синтетические или природные), обладающие ограниченной растворимостью в воде и способные адсорбироваться на поверхности раздела фаз, снижая межфазное натяжение. Эти вещества имеют дифильное строение: молекула или ион ПАВ содержит гидрофобную часть и полярную гидрофильную группу той или иной природы. Гидрофобная часть представляет углеводородный радикал, содержащий от 8 до 18 углеродных атомов. В зависимости от природы гидрофильной группы ПАВ делят на катионные, анионные и неионогенные (такие ПАВ существуют в растворе в виде молекул).

Специфика поведения ПАВ в водных растворах связана с особенностями взаимодействия между молекулами воды

и ПАВ. Согласно многочисленным исследованиям вода при комнатной температуре является структурированной жидкостью, структура которой подобна структуре льда, но в отличие от льда вода имеет только ближний порядок ( $< 0,8$  нм). При растворении ПАВ происходит дальнейшее структурирование молекул воды вокруг неполярных углеводородных радикалов ПАВ, что приводит к уменьшению энтропии системы. Поскольку система стремится к максимуму энтропии, то при достижении определенной концентрации, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), молекулы или ионы ПАВ начинают самопроизвольно образовывать ассоциаты, которые называются мицеллами. Образование мицелл сопровождается высвобождением части структурированной воды, что является термодинамически выгодным процессом, поскольку он приводит к увеличению энтропии системы. Образование мицелл фиксируется обычно по изменению какого-либо физического свойства раствора ПАВ (например, поверхностного натяжения, электропроводности, плотности, вязкости, светорассеяния и т. д.) в зависимости от концентрации ПАВ. Величина ККМ зависит от целого ряда факторов: природы ПАВ, длины и степени разветвления углеводородного радикала, присутствия электролитов или других органических соединений, pH раствора. Однако основным фактором является соотношение между гидрофильными и гидрофобными свойствами ПАВ. Так, чем длиннее углеводородный радикал и слабее полярная группа, тем меньше величина ККМ.

При концентрациях ПАВ, больших ККМ, возможно образование нескольких типов мицелл (см. рис. 3), различающихся по форме: сферические, цилиндрические, гексагонально упакованные, ламинарные. Таким образом, мицеллы можно рассматривать как двумерные, одномерные и нульмерные нанообъекты.



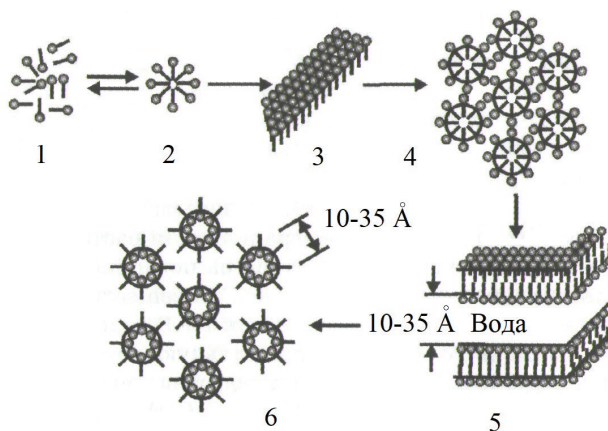


Рис. 3. Структуры, возникающие в растворах ПАВ:

1 — мономер, 2 — мицелла, 3 — цилиндрическая мицелла, 4 — гексагонально упакованные цилиндрические мицеллы, 5 — ламинарная мицелла, 6 — гексагонально упакованные капли воды в обратной мицелярной системе

Одним из важных свойств мицеллярных систем является их способность солюбилизировать — значительно увеличивать растворимость углеводородов в водных мицеллярных растворах или, соответственно, полярных жидкостей в обратных мицеллярных системах. В результате солюбилизации образуются термодинамически устойчивые равновесные изотропные системы, называемые микроэмульсионными.

## 1.5. Методы исследования наноматериалов

### 1.5.1. Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) может использоваться для изучения топографии поверхности (см. рис. 4), структуры и фазового состава материалов, а также регистрации катодolumинесценции.

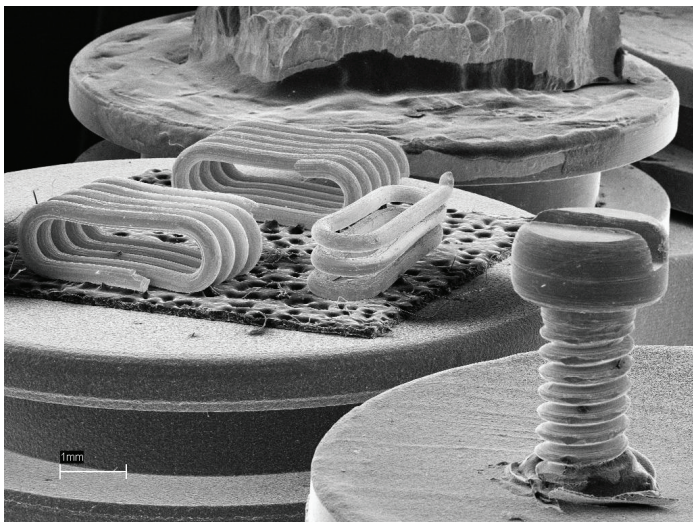


Рис. 4. СЭМ изображения небольшого винта и нескольких сломанных катушек из вольфрамовой проволоки, которые являются составляющими машинной фары [6]

В СЭМ изображение исследуемого объекта формируется при сканировании его поверхности точно сфокусированным лучом электронов. Такой луч часто называют электронным зондом. Диаметр зонда может составлять 5–1000 нм.

При взаимодействии электронов с поверхностью исследуемого материала протекает ряд сложных процессов, приводящих к появлению излучений различной природы (см. рис. 5). Эти излучения можно регистрировать с применением различных детекторов.

Создаваемые сигналы после их регистрации детекторами усиливают, а затем используют для модуляции яркости изображения. Таким образом, каждой точке на поверхности образца ставится в соответствие точка на мониторе компьютера. Яркость изображения точки пропорциональна интенсивности сигнала от соответствующей точки на изучаемой поверхности.

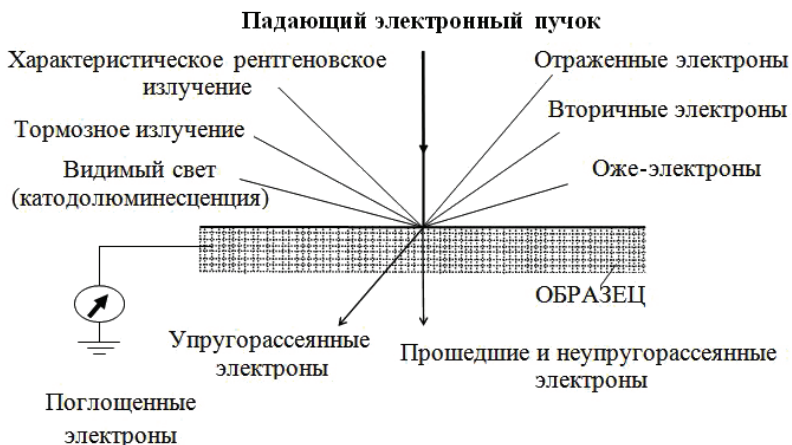


Рис. 5. Эффекты, возникающие при взаимодействии электронного луча с веществом [6]

Недостатком метода СЭМ является возможность исследования только проводящих материалов. При облучении диэлектрического образца электронным пучком его поверхность заряжается отрицательно. Накопившийся заряд начинает отталкивать первичные электроны, и ток первичных электронов, проникающих в образец, со временем спадает [7]. Для исследования изоляторов на их поверхность обычно напыляют тонкую пленку электропроводящего вещества.

Электроны пучка, попадая в объект, взаимодействуют с атомами и электронами образца и претерпевают рассеяние. Это рассеяние бывает двух типов — упругое, когда энергия электрона фактически не меняется, но направление его движения может существенно измениться, и неупругое, когда его энергия уменьшается за счет передачи ее части атомам и электронам объекта, а направление движения меняется незначительно [8].

Упругоотраженные первичные электроны обладают теми же энергиями, что и падающие на поверхность тела первичные электроны. Благодаря этому не представляет принципиальных труд-

ностей выделить из общего потока вторичных электронов группу упругоотраженных первичных. Сложнее — разделение истинно-вторичных и неупругоотраженных первичных электронов, т. к. и те и другие имеют непрерывный энергетический спектр. Обычно несколько условно отождествляют вторичные электроны, обладающие энергиями, меньшими 50 эВ, с истинно-вторичными, а вторичные электроны, имеющие энергии больше 50 эВ, — с отраженными. При таком отождествлении пренебрегают быстрыми истинно-вторичными и медленными неупругоотраженными. Указанное деление имеет смысл при не очень малых энергиях первичных электронов ( $>100\text{--}200$  эВ) [9].

За исключением отражения электронов все прочие явления, возникающие при взаимодействии пучка электронов с твердой мишенью, вызываются неупругим рассеянием. Если неупругое рассеяние происходит из-за взаимодействия с ядрами атомов, то проникающие в материал электроны теряют энергию в кулоновском поле ядра и генерируют тормозное или непрерывное рентгеновское излучение. Если имеет место неупругое соударение между слабосвязанными внешними электронами атома и электронами падающего пучка, то электроны пучка теряют энергию, а слабосвязанные внешние электроны эмитируются. Эти электроны обычно имеют энергию меньше или равную 50 эВ и называются вторичными электронами. Если вторичные электроны возникают вблизи поверхности и их энергия больше энергии поверхностного барьера (2–6 эВ), то существует большая вероятность того, что вторичные электроны покинут поверхность. Однако вторичные электроны сильно поглощаются, и если они возникают гораздо глубже, чем  $100\text{ \AA}$  от поверхности образца, то вероятность их выхода из образца становится чрезвычайно малой. Если вторичные электроны рекомбинируют с дырками, которые создаются в некоторых материалах в процессе рассеяния электронов, то возникают фотоны с длиной волны, лежащей в видимой и инфракрасной областях спектра. Эту видимую люминесценцию можно часто наблюдать в растро-

вом электронном микроскопе с помощью оптического микроскопа при исследовании диэлектриков. При всех этих неупругих соударениях процесс сопровождается потерей части или всей энергии у падающих электронов.

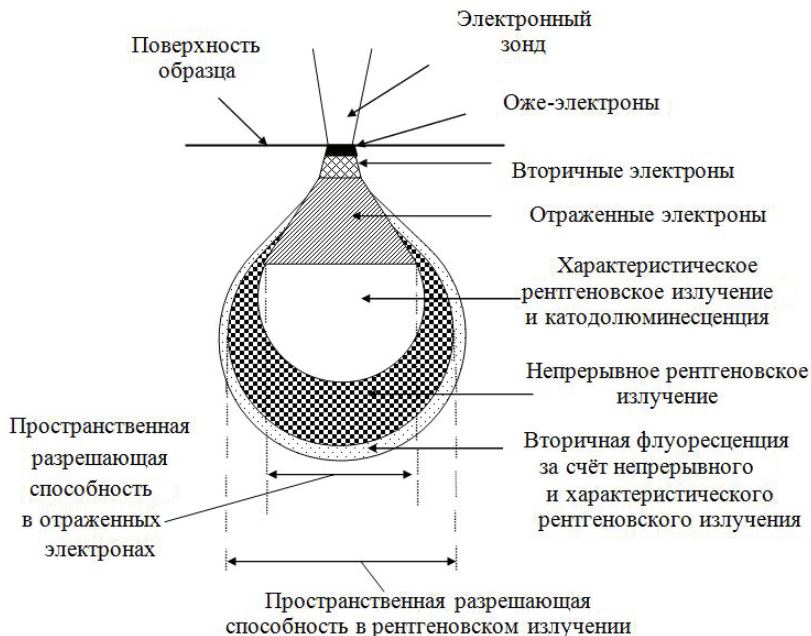


Рис. 6. Схематическое изображение области генерации и пространственного разрешения в отраженных, вторичных электронах, рентгеновском излучении и оже-электронах, образующихся в растровом электронном микроскопе

В результате неупругих соударений могут возникнуть многочисленные ионизационные процессы. Так, например, в результате неупругих соударений возникает характеристическое рентгеновское излучение. Если потери энергии первичного электронного пучка эквивалентны энергиям связи оболочек  $K$ ,  $L$  или  $M$  —  $E_K$ ,  $E_L$  или  $E_M$ , то испускается электрон и гене-

рируется характеристическое рентгеновское излучение. Иногда следом за испусканием электрона процесс деионизации может вызывать испускание другого электрона, называемого оже-электроном, без эмиссии рентгеновского кванта [10].

Экспериментально было установлено, что значение максимальной глубины проникновения  $R$  заряда (максимальный пробег электронов в диэлектрике, т. е. глубина материала, которую достигает 1 % инжектированных электронов) находится в степенной зависимости от энергии падающих электронов [11]:

$$R(\dot{A}) = \frac{900}{\rho^{0,8}} \cdot E_0^{1,3} \text{ (кэВ)}, \text{ при } E_0 \leq 10 \text{ кэВ}, \quad (1)$$

$$R(\dot{A}) = \frac{450}{\rho^{0,9}} \cdot E_0^{1,7} \text{ (кэВ)}, \text{ при } E_0 > 10 \text{ кэВ}. \quad (2)$$

где  $\rho$  — удельная плотность вещества, г/см<sup>3</sup>. Числовые константы в уравнениях (1), (2) указаны для значений  $E_0$  в кэВ,  $R$  в Å.

Интенсивность образования внутренних вторичных электронов  $g_i(x, E_0)$  зависит от энергетических потерь  $dE/dx$  рассеянных первичных электронов в твердом теле и энергии возбуждения вторичного электрона  $E_i$  [12]:

$$g_i(x, E_0) = \alpha \cdot \frac{1}{E_i} \cdot \frac{dE}{dx}. \quad (3)$$

В связи с тем, что перенос энергии происходит в основном за счет неупругого взаимодействия со свободными электронами и электронами валентной зоны, то коэффициент пропорциональности  $\alpha$  равен  $\approx 1$ . Энергия возбуждения вторичных электронов определяется шириной запрещенной зоны материала:  $E_i \approx (3 \cdot E_g + 1) \text{ эВ}$  [13]. Согласно [14] величина  $dE/dx$  равна:

$$\frac{dE}{dx}(x, E_0) = 1,544 \cdot \frac{E_0}{R(E_0)} \cdot \exp \left[ -7,5 \cdot \left( \frac{x}{R(E_0)} - 0,3 \right)^2 \right]. \quad (4)$$

При электронном облучении происходит накопление поглощенной дозы. Из экспериментальных данных следует, что величина поглощенной дозы определяется соотношением

$$D = \frac{n \cdot E}{R \cdot \rho}, \quad (5)$$

где  $n$  — число электронов с энергией  $E$ , падающих на единицу площади.

### 1.5.2. Методы исследования химического состава

Методы, которыми можно определять элементный состав материалов, делятся на химические и физические. Химические методы определения элементного состава веществ основаны на превращении анализируемого вещества в новое соединение, для которого тем или иным способом возможна количественная оценка. Определение элементного состава материалов физическим способом основано на измерении зависимостей «физическое свойство — состав». К ним относятся различные спектральные методы, например, атомно-абсорбционный, рентгеноспектральный, масс-спектральный и другие [15].

Наиболее часто при определении химического состава физическим методом регистрируется взаимодействие вещества с электромагнитным излучением. При этом происходит изменение энергии  $\Delta E$  молекул исследуемого материала в соответствии с уравнением Бора [15]:

$$\Delta E = E - E_0 = h\nu, \quad (6)$$

где  $E$  и  $E_0$  — энергии системы в возбужденном и стационарном состоянии;  $h$  — постоянная Планка;  $\nu$  — частота. Если  $\Delta E$  положительно, наблюдается поглощение энергии, в обратном случае — происходит излучение.

На рис. 7 приведена шкала деления электромагнитного излучения по длинам волн и соответствующие им методы спектро-

метрии (область физики, посвященная исследованию распределения интенсивности электромагнитного излучения (ЭМИ) по длинам волн или частотам) [15].

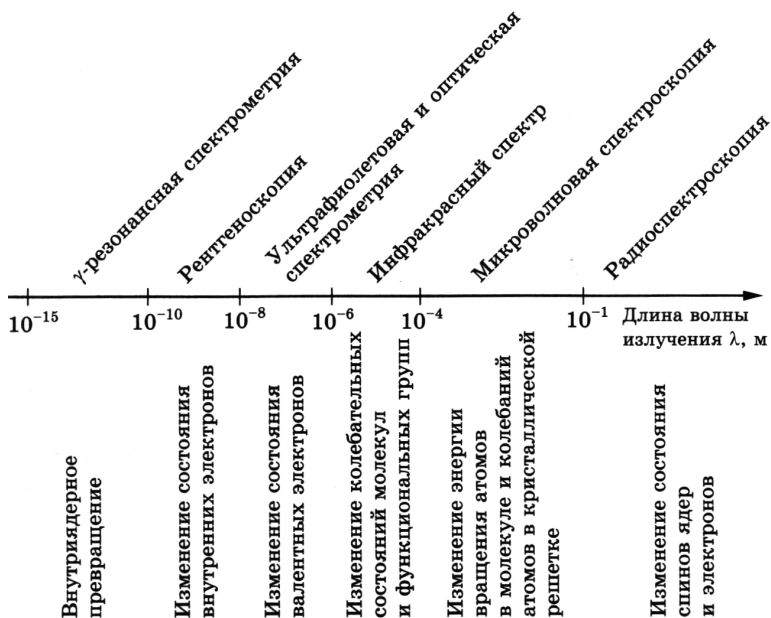


Рис. 7. Схема видов ЭМИ в зависимости от длины волны и соответствующие им методы спектроскопии [15]

Рентгеновские лучи ( $\lambda = 10^{-10} - 10^{-8}$  м) изменяют энергетическое состояние электронов, находящихся на внутренних оболочках ядра. Рентгеноскопия изучает взаимодействие данных электронов и ядра и дает возможность определить энергетические связи электронов как с ядром, так и между собой.

Химический состав образца может быть определен с помощью рентгеновских спектров, возбуждаемых при облучении образца электронами высоких энергий — рентгеноспектральный микроанализ.



Схему процесса можно представить следующим образом. Электроны пучка, попадая в объект, взаимодействуют с атомами и электронами образца и претерпевают рассеяние. Это рассеяние бывает двух типов — упругое и неупругое. При неупругом рассеянии энергия электрона уменьшается за счет передачи ее части атомам и электронам объекта, а направление движения меняется незначительно [16]. Именно за счет неупругих взаимодействий в образце возникает характеристическое рентгеновское излучение. Когда энергия бомбардирующих объект электронов становится достаточной для вырывания электронов из внутренних оболочек атома, т. е. если потери первичного электронного пучка эквивалентны энергиям связи оболочек  $K$ ,  $L$  или  $M$  —  $E_K$ ,  $E_L$  или  $E_M$ , то испускается электрон и генерируется характеристическое рентгеновское излучение [17]. Каждому переходу соответствует вполне определенная, характерная только для этого элемента, энергия, поэтому полученный таким образом спектр называется характеристическим (рис. 8).

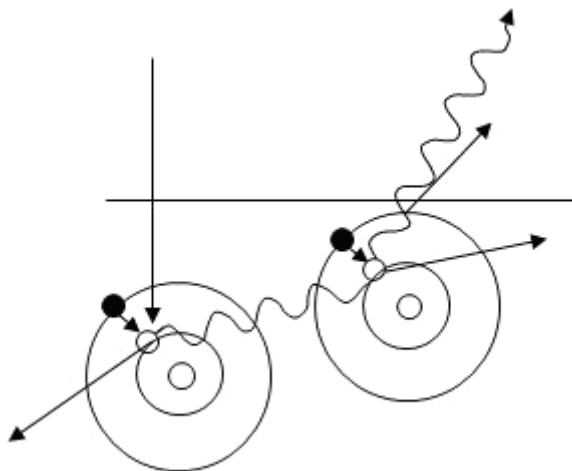


Рис. 8. Схема возникновения характеристического рентгеновского излучения

Состояние атома с вакансией во внутренней оболочке неустойчиво. Электрон одной из внешних оболочек может заполнить эту вакансию, и атом при этом испускает избыток энергии в виде фотона характеристического излучения [10].

Все переходы на *K*-оболочку образуют *K*-серию, соответственно, на *L*- и *M*-оболочки — *L*- и *M*-серии (рис. 9).

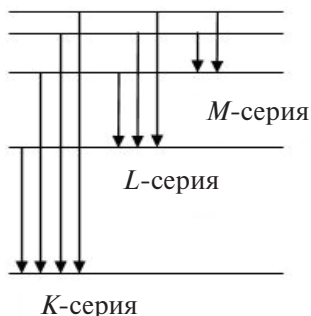


Рис. 9. Схема расположения энергетических уровней в атоме [17]

Английский физик Генри Мозли в 1913 году установил закон, названный его именем, связывающий частоты линий рентгеновского спектра  $\nu$  с атомным номером испускающего их элемента  $z$  [17]:

$$\nu = c \cdot R \cdot (z - \sigma)^2 \cdot \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (7)$$

где  $\nu$  — частота рентгеновского характеристического излучения;  $c$  — скорость света;  $z$  — заряд ядра;  $\sigma$  — константа экранирования;  $R$  — константа Ридберга, связанная с массой покоя и зарядом электрона;  $n_1$  — число, определяющее серию,  $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, n_1 + 3, \dots$  определяет отдельные линии данной серии.

Под действием электронной бомбардировки образец может нагреваться. При этом изменение температуры определяется следующим выражением:

$$\Delta T = 0,82 \cdot \frac{I \cdot V}{C_T \cdot R_e \cdot \sqrt{\pi}}, \quad (8)$$

где произведение  $I \cdot V$  измеряется в вольтах и  $R_e$  — сила тока, энергия и радиус электронного пучка,  $C_T$  — теплопроводность материала.

## Практические задания

---

### **№ 1. Определение структуры и параметров нанокерамик методом сканирующей электронной микроскопии**

#### *Цель работы*

Изучение метода сканирующей электронной микроскопии для анализа топографии поверхности образцов и анализ структуры поверхности выбранных для изучения материалов.

#### *Описание установки*

На рис. 10 представлен внешний вид сканирующего электронного микроскопа Zeiss Sigma VP.

СЭМ изображение получается путем сканирования чрезвычайно малым сфокусированным пучком электронов (регулируется до нескольких нм в диаметре) по всей поверхности образца в массиве точек (пикселей), обычно 1024 на 768 пикселей. Максимальный размер получаемого изображения 16000 на 16000 пикселей. Ток зонда можно плавно изменять в диапазоне 4 пА — 100 нА.

Бомбардировка образца электронами высоких энергий обуславливает сигналы, которые возникают в каждом пикселе. Эти данные собираются, и интенсивности сигналов исполь-

зуются для получения изображений образца при модуляции яркости эквивалентных пикселей на мониторе.



Рис. 10. Сканирующий электронный микроскоп Zeiss Sigma VP

Предел разрешения любого микроскопа определяется как минимальное заметное расстояние между двумя точками и частично зависит от длины волны света. Длина волны электрона значительно меньше длины волны света, следовательно, лучше в разрешении.

Пространственное разрешение Zeiss Sigma VP составляет:

- 1 нм в режиме высокого вакуума при 30 кВ;
- 1,3 нм в режиме высокого вакуума при 20 кВ;
- 2,8 нм в режиме высокого вакуума при 1 кВ.

Лучшее разрешение СЭМ позволяет рассмотреть при большом увеличении детали поверхности, которые обычно не видны в оптическом микроскопе. Разрешение оптического микроскопа  $> 200$  нм (длина волны зеленого света составляет 500 нм) с увеличением в 3000 раз. Разрешение СЭМ  $< 5$  нм (длина вол-

ны электрона с энергией 30 кэВ составляет 0,007 нм) с увеличением в 500 000 раз.

На рис. 11 приведено СЭМ изображение дендритов серебра на сетке подложки меди в режиме двойного увеличения. Исследуемая область материала представлена на левой части рисунка, на правой части рисунка — еще более увеличенное изображение. Маркеры на обеих сторонах изображения обозначают его масштаб.

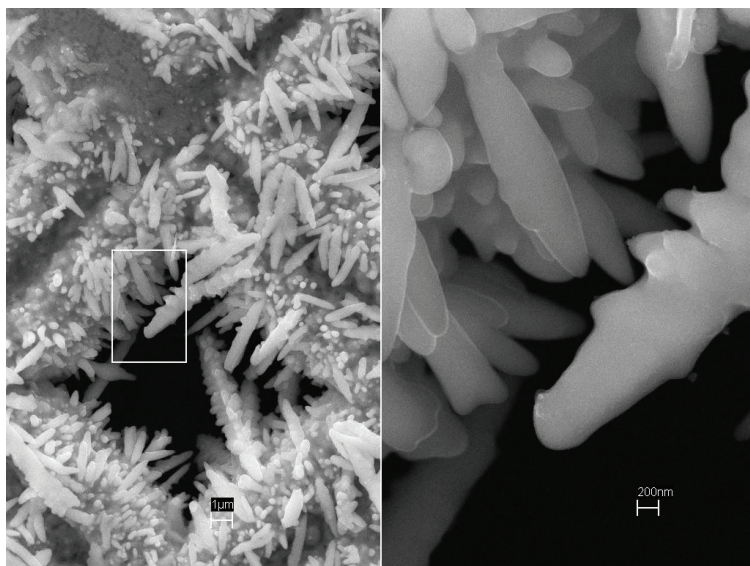


Рис. 11. СЭМ изображение дендритов серебра на сетке подложки меди [6]

Диапазон увеличений СЭМ Zeiss Sigma VP 12x — 500 000х.

Важным достоинством растровой электронной микроскопии является сочетание большой разрешающей способности с большой глубиной фокуса (при разрешении 10 нм она составляет 1 мкм). Это позволяет проводить высококачественные исследования поверхности шероховатых образцов. Следует отме-

титель, что предельное разрешение шероховатых образцов будет существенно меньше, чем гладких.

SEM Zeiss Sigma VP позволяет исследовать образцы диаметром до 250 мм и длиной до 145 мм. Вакуумная система микроскопа обеспечивает работу в режиме высокого вакуума в камере  $10^{-4}$  Па, в области катода до  $3 \cdot 10^{-8}$  Па. Основной принцип работы SEM показан на рис. 12.



Рис. 12. Принципиальная схема работы СЭМ Zeiss Sigma VP [6]

Исследуемый образец закрепляется на специальном столике, который может перемещаться в горизонтальной плоскости ( $X$  и  $Y$ ), подниматься или опускаться ( $Z$ ), поворачиваться и наклоняться таким образом, чтобы каждый образец можно было рассмотреть наилучшим образом. Получение хорошего СЭМ изображения зависит от подготовки образца и рабочих параметров [6].

Над столиком с образцом располагается электронно-оптическая колонна. Высокий вакуум, создаваемый в ней, необходим для предотвращения любых электрических разрядов, возникающих из-за высоких напряжений, которые используются

для генерации пучка, или чтобы предотвратить распространение/поглощение молекулами газа электронного пучка [6].

Электронно-оптическая колонна состоит из следующих частей [6]:

- электронная пушка;
- набор отклоняющих катушек для того, чтобы направлять пучок прямо вниз;
- конденсорные линзы — электромагнитные линзы для фокусировки пучка электронов;
- ограничивающая диафрагма для содействия в определении размера и гибкости пучка электронов;
- стигматор для формирования пучка круглого сечения (не показан на рисунке);
- набор катушек сканирования для отклонения пучка по поверхности образца. Эти катушки управляются генератором развертки через усилитель, который контролирует размер области сканирования на поверхности образца, и, следовательно, «увеличенное» изображение отображается на экране. Генератор развертки также контролирует скорость сканирования пучка — чем медленнее скорость, тем лучше изображение;
- третья конденсорная линза, которую иногда называют объективной, используется для фокусировки пучка на поверхности образца. Все три конденсорные линзы управляются с помощью программного обеспечения «Optibeam»;
- детектор вторичных электронов, расположенный в камере. Микроскоп также оснащен и другими детекторами;
- сигнал от каждой точки на поверхности образца, собранный соответствующим детектором, помещается в память, которая находится в пределах процессора обработки изображения. Это позволяет снизить «шумы» изображения и выбрать скорость сканирования пучка;
- внизу под камерой образца установлен турбомолекулярный насос (см. рис. 13) для создания вакуума в камере

- и колонне. Роторный насос в задней части СЭМ необходим для того, чтобы вытолкнуть воздух в атмосферу;
- высокий вакуум контролируется с помощью колеи Пеннинга.

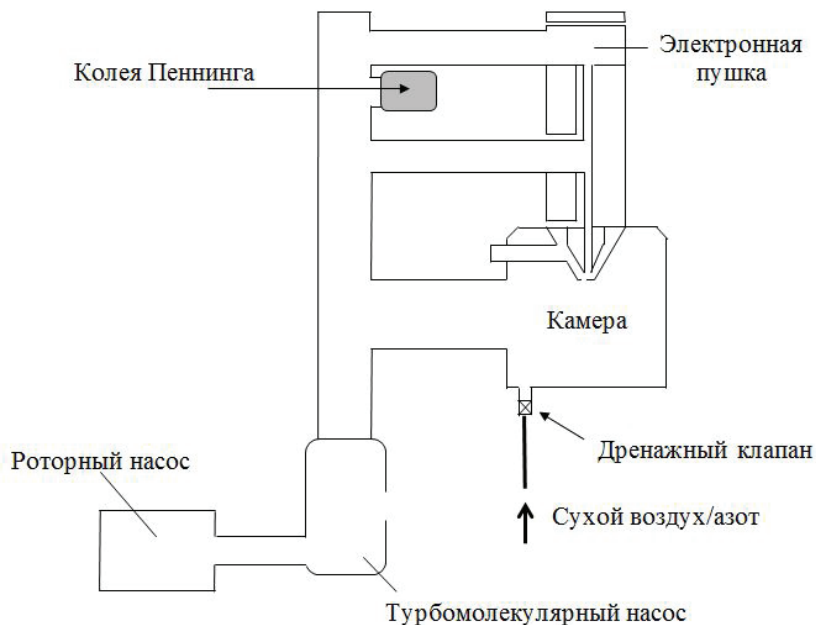


Рис. 13. Принципиальная схема СЭМ Zeiss Sigma VP [6]

В качестве источника электронов используется катод с полевой эмиссией (катод Шоттки) с возможностью варьирования ускоряющих напряжений от 0,2 до 30 кВ [6]. Катод Шоттки испускает электроны (см. рис. 14), которые собираются вытягивающим электродом (экстрактором). Супрессорный электрод контролирует ток пучка. Электроны ускоряются по направлению к аноду. Электронный луч проходит вниз через отверстие анода, через конденсор, который может быть включен или выключен. Диафрагма ограничивает апертуру (диафрагму) расслоения



пучка. Линзы магнитостатического объектива, расположенные под конденсором, настроены таким образом, что пучок фокусируется на образце.

Для исследования структуры поверхности электронный микроскоп оснащен детекторами:

- вторичных электронов типа Эверхарта — Торнли;
- вторичных электронов типа Эверхарта — Торнли для режима пониженного вакуума;
- EBSD, дифракция обратно рассеянных электронов;
- отраженных электронов сцинтилляторного типа на основе высокочувствительного YAG кристалла;
- вторичных электронов (In-lens), встроенного в полюсный накопечник колонны;
- EDS, энергодисперсионный спектрометр рентгеновского излучения (X—Max);
- прошедших электронов для работы с образцами в режиме просвечивающей электронной микроскопии;
- поглощенного тока.

Детектор вторичных электронов установлен на боковой стенке камеры. Наиболее широко в СЭМ в качестве детектора вторичных электронов используется детектор Эверхарта — Торнли (Э-Т), схематическое устройство которого показано на рис. 15. Перед головной частью сцинтиллятора установлена сетка, на которую подается напряжение смещения для ре-

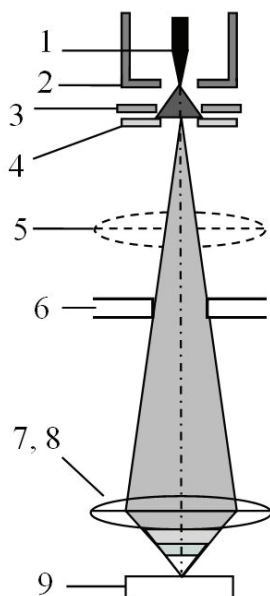


Рис. 14. Формирование электронного пучка [6]:  
1 — катод Шоттки; 2 — супрессор; 3 — экстрактор; 4 — анод; 5 — конденсор; 6 — диафрагма; 7, 8 — линзы магнитостатического объектива; 9 — образец

гулировки сбора электронов. При положительном смещении (примерно +400 В) вторичные электроны, излучаемые с низкой энергией, проходят через сетку и ускоряются по направлению к сцинтиллятору. Сцинтиллятор установлен на световод внутри камеры. Световод направляет фотоны, сгенерированные сцинтиллятором, из камеры на фотоумножитель (ФЭУ) [18].

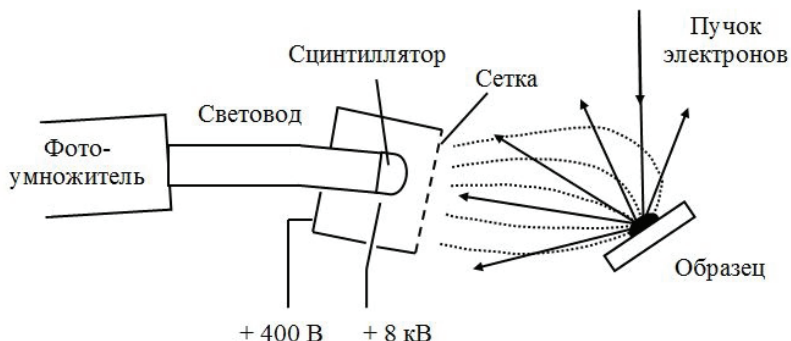


Рис. 15. Детектор Эверхарта — Торнли [18]

Этот детектор используется при изучении топографии поверхности на больших рабочих расстояниях.

Существует два типа детекторов обратно-рассеянных электронов (BSD), либо твердотельный 4 Quadrant Back Scattered Detector (4Q-BSD) или детектор отраженных электронов сцинтилляторного типа. Детектор может быть типа выдвижной или фиксированной позиции и, как правило, расположен под полюсом пластины конечной линзы. В этом положении он будет собирать максимальное количество отраженных электронов при условии, что образец является плоским и ненаклоненным [6].

4Q-BSD имеет 4 отдельных элемента (диода), симметрично расположенных вокруг электронного пучка и, как правило, настроенных таким образом, что сигналы из диодов складываются вместе, чтобы максимизировать эффект контраста атомного номера в пределах изображения образца. Следовательно,

отображаемое изображение будет темным при низком атомном номере элемента и ярким при высоком атомном номере. Детектор также может быть легко настроен, изменяя полярность диода, для получения топографического изображения образца.

Каждый детектор сегмента может быть установлен отдельно или с помощью одного из предопределенных параметров настройки (Торо и Compo). 4 сегмента настроены так, как показано на рис. 16. Режим состава (Compo) предназначен для получения изображения, показывающего различие в атомных числах элементов образца. Топографический режим (Торо) предназначен для получения изображения, показывающего детали поверхности образца. Указанные на рисунке параметры рельефа являются примером заряда поверхности. Можно определить другие параметры топографического режима [6].

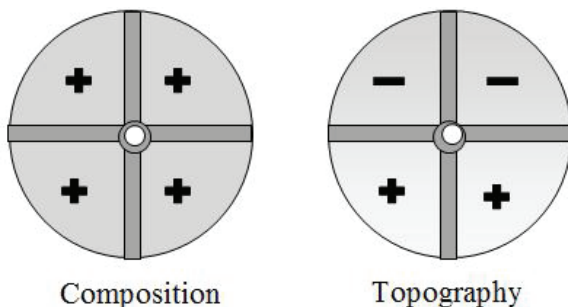


Рис. 16. Режимы настройки детектора 4Q-BSD

Детектор-диод расположен под объективной линзой (см. рис. 17). Первичный электронный пучок (PE) проходит через линзу и попадает в образец, откуда испускаются обратно-рассеянные электроны. Они достигают детектора, генерируется электрический сигнал.

В то время как вторичные электроны наиболее часто используются для отображения топографии поверхности, обратно-рассеянные электроны применяются для отображения контраста

материалов, потому что коэффициент обратного рассеяния зависит от среднего атомного номера исследуемого материала.

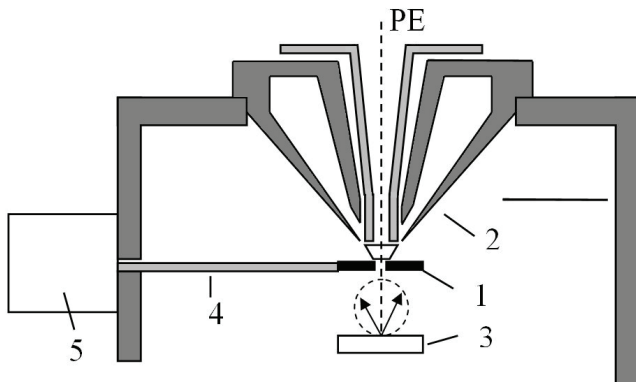


Рис. 17. Детектор 4Q-BSD [6]:

1 — детектор BSD; 2 — система линз; 3 — исследуемый образец; 4 — стержень коррективки сигнала; 5 — предусилитель

Детектор скинтиляторного типа позволяет получить изображение, которое сочетает в себе разницу в атомных числах с топографией образца. Он также имеет лучшие частотные характеристики по сравнению с 4Q-BSD, что позволяет быстрее проводить сканирование лучом по поверхности образца [6].

In lens детектор вторичных электронов применяется для исследований образцов при коротком рабочем расстоянии (см. рис. 18).

Тормозящее поле усилителя луча собирает вторичные электроны из образца и ускоряет их через объектив на скинтилятор коаксиального детектора вторичных электронов In lens. Вторичные электроны, которые ускоряются до уровня энергии усилителя, попадают в скинтилятор, где они генерируют фотоны. Световод направляет их из колонны на ФЭУ. Фотоумножитель усиливает и преобразует фотоны в электрический ток и на выходе предусилителя получаем сигнал.

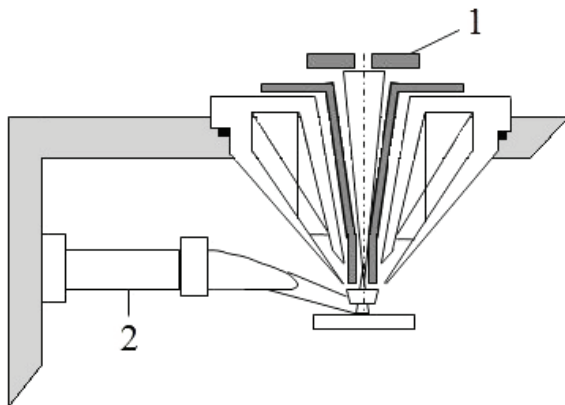


Рис. 18. In lens детектор вторичных электронов [6]:

1 — детектор In lens; 2 — световод

### Содержание работы

Произвести измерения и выполнить расчеты, используя входные параметры из табл. 1.

Таблица 1

#### Входные параметры

№ варианта	Энергия облучения, кэВ	Время облучения, с	Площадь пятна пучка, м <sup>2</sup>
1	0,1	1	$10^{-12}$
2	0,3	5	$4 \cdot 10^{-12}$
3	0,5	10	$2,5 \cdot 10^{-11}$
4	0,7	20	$5 \cdot 10^{-11}$
5	1	30	$10^{-10}$
6	3	50	$2,5 \cdot 10^{-10}$
7	5	75	$5 \cdot 10^{-10}$
8	7	100	$10^{-9}$
9	9	150	$2,5 \cdot 10^{-9}$
10	11	300	$5 \cdot 10^{-9}$
11	13	500	$10^{-8}$
12	15	750	$2,5 \cdot 10^{-8}$

Окончание табл. 1

№ варианта	Энергия облучения, кэВ	Время облучения, с	Площадь пятна пучка, м <sup>2</sup>
13	17	1000	$5 \cdot 10^{-8}$
14	19	1250	$10^{-7}$
15	21	1500	$2,5 \cdot 10^{-7}$
16	23	1750	$5 \cdot 10^{-7}$
17	25	2000	$10^{-6}$
18	27	2250	$2,5 \cdot 10^{-6}$
19	29	2500	$5 \cdot 10^{-6}$
20	31	2750	$10^{-5}$
21	33	3000	$2,5 \cdot 10^{-5}$
22	35	3500	$5 \cdot 10^{-5}$

*Порядок выполнения работы:*

1. Получить совместно с преподавателем СЭМ изображения (различные участки поверхности при различных увеличениях) поверхности анионно-дефектного монокристалла  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

2. На основе полученных изображений дать краткую характеристику структуры поверхности материала, включая:

- однородность;
- пористость и их размер;
- наличие трещин и крупных структур;
- размер частиц и их форму.

3. Выполнить расчет глубины проникновения электронов по формулам (1)–(2).

4. Рассчитать дозу облучения электронами (см. формулу (5)) с учетом данных табл. 1.

5. Объяснить, на что влияет энергия электронного пучка.

6. Провести анализ полученных результатов. Написать отчет.

## **№ 2. Определение химического состава микро- и нанокристаллического оксида алюминия**

### *Цель работы*

Изучение методов и проведение эксперимента по определению химического состава монокристаллических материалов в сравнении с наноструктурными аналогами.

### *Описание установки*

Для проведения рентгеноспектрального микроанализа исследуемого материала сканирующий электронный микроскоп Zeiss Sigma VP оснащен энергодисперсионным спектрометром (EDS) рентгеновского излучения (X–Max) [17].

Каждый элемент имеет свой уникальный спектр, который можно определить, как «отпечаток пальца». Качественный и количественный анализ спектра, как правило, проводят одним из двух способов: с помощью системы энергодисперсионного спектрометра рентгеновского излучения — X–Max (детектор EDS или EDX); с помощью спектрометра волновой дисперсии рентгеновского излучения (WDX или WDS).

Анализ с помощью EDS-детектора является наиболее популярным методом, поскольку данный детектор позволяет идентифицировать все элементы, присутствующие в образце. Состав образцов можно определить данным методом с общей точностью примерно 1 % и чувствительностью обнаружения до 0,1 % [19].

На рис. 19 представлен EDS спектр оксида железа. На вертикальной оси графика отмечено количество счетов вспышек рентгеновского излучения, в то время как на горизонтальной оси — энергия в кэВ. Показаны идентификационные линии для основных энергий свечения для железа [Fe], которые соответствуют линиям спектра, таким образом, подтверждая, что железо было правильно идентифицировано. Подобно этому на диаграмме видна маркированная линия, относящаяся к кислороду [O].

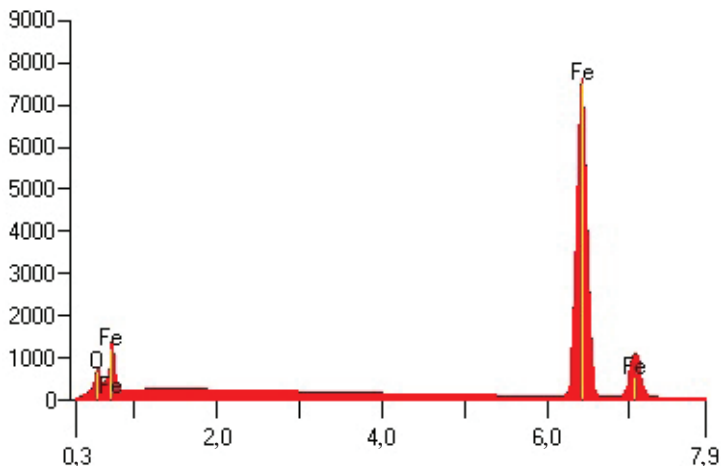


Рис. 19. EDS спектр оксида железа [6]

Когда разрешение и чувствительность имеют огромное значение, особенно для элементов с малым атомным номером, требуется наличие дополнительного WDX-детектора. Этот детектор идентифицирует один дискретный элемент за один раз и, следовательно, является относительно медленным в определении элемента в образце неизвестного состава. Однако его чувствительность обнаружения составляет порядка 0,01 %, что, таким образом, делает возможным анализ микроэлементов. Так же, поскольку его разрешение примерно в 10 раз лучше, чем разрешение у EDS-детектора, он может четко определить элементы, которые сильно перекрываются в спектре EDS. Принцип работы спектрометра волновой дисперсии рентгеновского излучения основан на принципе дифракции в соответствии с законом Брэгга [6].

Установка оборудована системой для микроанализа INCA Energy. На рис. 20 изображена диаграмма компонентов системы для химического анализа. Основными составляющими системы INCA Energy являются [10]:



- персональный компьютер (PC);
- модуль «x-stream» и/или «mics»;
- энергодисперсионный (X–Max) детектор.

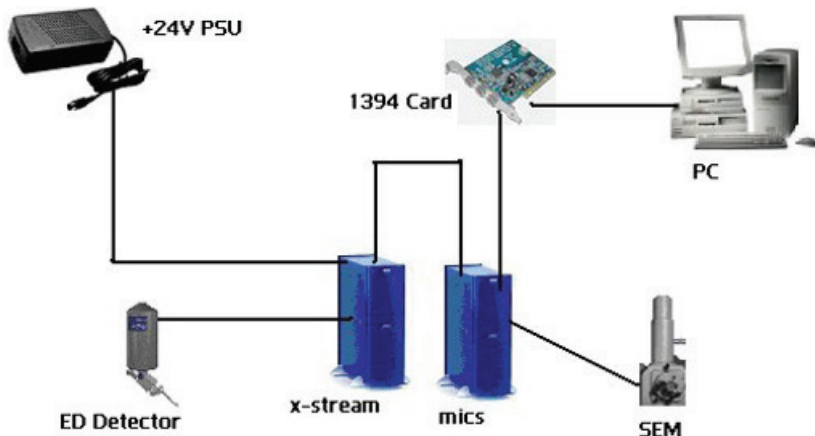


Рис. 20. Система INCA Energy [17]

На рис. 21 представлена фотография полупроводникового энергодисперсионного детектора INCA Energy 450 X–Max с разрешением 127 эВ. X–Max — новейшее поколение кремний-дрейфовых (SDD) рентгеновских детекторов с уникальными характеристиками: большой активной площадью и максимальной эффективностью регистрации. Большая площадь кристалла дает преимущества при анализе наноструктур и чувствительных к электронному зонду образцов при малых токах зонда и низких ускоряющих напряжениях.



Рис. 21. Энергодисперсионный детектор [17]

Полупроводниковый дрейфовый детектор был предложен в 1983 году Е. Gatti и Р. Rehak и является прибором с высоким координатным разрешением для быстрых частиц и спектроскопии рентгеновских лучей путем измерения времени дрейфа электронов [20].

*Принцип действия простейшего SDD.* Камера представляет собой планарный детектор с относительно большой поверхностью (рис. 22).

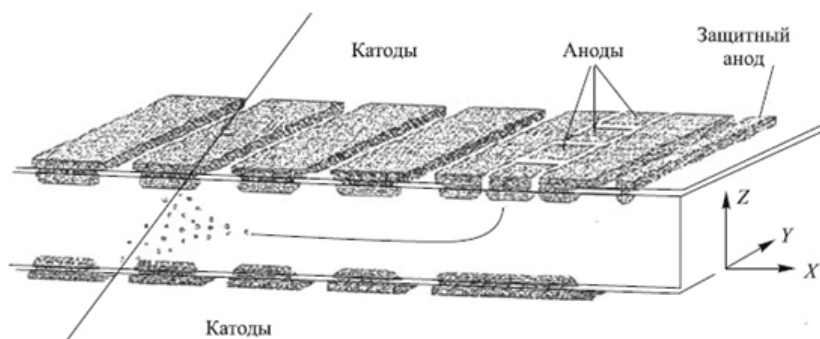


Рис. 22. Принцип действия полупроводниковой дрейфовой камеры [20]

По обеим сторонам кремниевой подложки  $n$ -типа имплантируются микрополоски  $n^+$ -типа, на которые подается напряжение смещения с помощью делителя напряжения, который расположен на этой же подложке. Подложка детектора полностью обеднена, и поэтому электроны с помощью дрейфового поля направляются к анодам. Полевые микрополоски обеспечивают напряжение смещения для полностью обедненного детектора и создают электростатическое поле параллельно поверхности подложки, образуя, таким образом, область дрейфа электронов. Электронно-дырочные пары создаются заряженными частицами, проходящими сквозь детектор. Дырки собираются около ближайшего  $p^+$ -электрода, в то время как электроны фокусируются в середине плоскости детектора. Дрейфовое

поле ускоряет электроны в направлении края детектора, где они собираются с помощью системы электродов, образованных  $n^+$ -анодами. Малые размеры анодных микрополосок и небольшие емкости обеспечивают приемлемые шумы и высокое энергетическое разрешение [20].

На персональном компьютере установлено программное обеспечение INCA Energy, а также карта IEEE 1394 (Firewire).

*Программное обеспечение INCA Energy.* В состав программного обеспечения INCA входят три основных компонента [17]:

- Навигаторы. Программное обеспечение INCA снабжено уникальной системой навигаторов, которые направляют пользователя на всех этапах процесса микроанализа, начиная с создания нового проекта и заканчивая созданием готового к печати отчета. Пользователь может легко переключаться с навигатора, указывающего последовательность действий, на вид структуры данных, отображающих полученные результаты.
- Подсказка — имеет следующие возможности: всплывающие подсказки и аннотации инструментария для квалифицированного совета и руководства на каждом этапе процесса микроанализа; интегрированная индексированная энциклопедия по микроанализу, предоставляющая исчерпывающие описания ключевых понятий, основ и теории микроанализа; мультимедийная обучающая система, основанная на видеофрагментах; мультимедийная система «Getting Started» для непосредственного обучения начинающего пользователя; также советы по достижению лучших результатов при использовании конкретных приложений; всплывающие подсказки.
- Параметры Energy. Система имеет три навигатора: анализатор; Point & ID; картирование. Существуют дополнительные программные модули, такие как Cameo+, синтез спектра, карта фаз (PhaseMap), поиск совпадений, AutoMate и анализ частиц (Feature). Базовая система мо-

жет быть легко модернизирована последовательным добавлением дополнительных программных модулей.

### *Содержание работы*

Произвести измерения и выполнить расчеты, используя входные параметры из табл. 2.

*Таблица 2*

**Входные параметры**

№ варианта	Энергия облучения, кэВ	Радиус пучка, мкм	Материал
1	0,1	0,1	GaN
2	0,3	0,2	AlN
3	0,5	0,5	SiO <sub>2</sub>
4	0,7	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5	1	1,5	ZnSiO <sub>4</sub>
6	3	2	ZnS
7	5	5	GaAs
8	7	7,5	SiC
9	9	10	ZnO
10	11	20	BN
11	13	50	GaN
12	15	100	AlN
13	17	200	SiO <sub>2</sub>
14	19	500	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
15	21	1000	ZnSiO <sub>4</sub>
16	23	500	ZnS
17	25	200	GaAs
18	27	100	SiC
19	29	50	ZnO
20	31	20	BN
21	33	10	GaN
22	35	5	AlN

*Порядок выполнения работы:*

1. Получить совместно с преподавателем данные химического анализа трех различных участков монокристаллического и наноструктурного оксида алюминия.
2. Оценить достоверность полученных процентных соотношений на основе характеристик метода и используемого детектора.
3. На основе полученных данных получить средние значения содержания найденных элементов в исследуемом материале.
4. Выполнить расчет изменения температуры образца при облучении электронным пучком по формуле (8) с учетом данных табл. 1.
5. Провести анализ полученных результатов. Написать отчет.

**Контрольные вопросы**

---

1. Назовите основные типы функциональных материалов.
2. Что такое углеродные нанотрубки?
3. Назовите наиболее стабильную форму фуллерена.
4. Какие кристаллы называют фононными?
5. Какие структуры называют гетероструктурами?
6. Главная особенность гетероструктур.
7. Какими детекторами оснащают сканирующие электронные микроскопы?
8. В результате чего возникает характеристическое рентгеновское излучение?

---

## Часть 2.

# Конструкционные наноматериалы

---

Основу нанотехнологий составляют различные способы получения наноматериалов. В настоящее время идет интенсивная разработка новых способов с целью получения уникальных по своим свойствам материалов и создания технологий для их промышленного производства. Перспективность этого направления в развитии материаловедения не вызывает сомнений, однако его практическая реализация сопряжена со значительными трудностями, которые вполне разрешимы.

Примером нанотехнологии, широко применяемой в промышленности, может служить термическая обработка сплавов различных классов, состоящая в их закалке и последующем старении. В результате применения данного метода создается нанокомпозит, прочность которого определяется зонами Гинье — Престона. Они представляют собой ансамбли атомов в форме наноразмерных сфер, полученных при растворении элемента в твердом растворе. Скопления представляют собой когерентные зародыши различных фаз, сформированных на последних стадиях.

Задача нанотехнологии заключается в получении материала в объемном виде в наноструктурном состоянии и удобном для последующего конструирования на его основе деталей различных конструкций. Создание наноструктуры может осуществляться конструированием элементов «снизу» по-атомной сборкой или «сверху» за счет уменьшения размеров микро- и макрообъектов до наноразмерного уровня [21].

---

Теоретически имеется потенциальная возможность формирования наноэлементов «снизу» у любых материалов. Это связано с тем, что они в процессе различных превращений проходят стадию образования и роста зародышей, представляющих собой наноэлементы. При этом различные структурные изменения могут быть вызваны следующими различными процессами кристаллизации, закалкой и старением материала, а также его конденсацией из газовой фазы. Эти процессы могут быть положены в основу разработки способов и технологий получения наноэлементов. С другой стороны, образование наноразмерного материала достигается за счет высокой скорости образования зародышей и медленном их росте. При выборе эффективной технологии можно руководствоваться тем, что наноэлементы одинакового размера или содержащие одинаковое количество атомов могут быть получены различными способами.

Нанотехнологии при создании конструкционных материалов должны обеспечивать как создание наноструктурного состояния материала, так и получение его в объемном виде. Использование материала в изделии определяется набором свойств, включающим соотношение между прочностью и пластичностью, вязкость разрушения и другие различные свойства. В данном случае к прочности относится предел текучести и предел прочности, а к пластичности — относительная равномерная деформация и полное относительное удлинение до разрушения. К конструкционным материалам относят металлы, керамики, полимеры и композиты. Металлы в сравнении с другими конструкционными материалами имеют лучшее отношение прочности к пластичности. Среди основных недостатков конструкционных полимеров и керамик можно выделить низкую пластичность по сравнению с металлами. По удельным характеристикам механических свойств (прочности и пластичности) композиционные материалы располагаются между керамиками и полимерами. Данные преимущества металлических матери-

алов получены за счет наличия более 90 % стали в составе конструкционных материалов [22].

Следует заметить, что повышение механических свойств конструкционных материалов в последние годы связано с созданием сплавов нового химического и фазового состава, также формируются новые направления, которые могут привести к повышению свойств конструкционных материалов за счет формирования структуры в субмикро- или наномасштабе.

## **2.1. Виды конструкционных наноматериалов**

---

Остановимся подробнее на рассмотрении отдельных видов конструкционных материалов [23].

- **Металлы.** Имеют лучшее соотношение между прочностью и пластичностью. Доля стали в общем объеме конструкционных материалов превышает 90 %.
- **Керамика.** Недостатком является низкая пластичность по сравнению с металлическими материалами.
- **Композиты.** Удельные характеристики прочности и пластичности композиционных материалов занимают промежуточное положение между керамическими и полимерными материалами.
- **Полимеры.** Недостатком является низкая пластичность по сравнению с металлическими материалами.

### **2.1.1. Металлы**

Коррозионно-стойкая аустенитная сталь 12Х18Н10Т при применении метода равноканального углового прессования при комнатной температуре с размером зерна до 100 нм имеет предел текучести 1340 МПа, что превышает в 6 раз предел текучести указанной стали после термообработки. При этом пла-



стичность сохраняется на достаточно высоком для такой прочности уровне 27 % [23].

Низкоуглеродистые малолегированные стали с СМК структурой имеют прочность при комнатной температуре в 2–2,5 раза выше, чем прочность серийно выпускаемых сталей. При этом пластичность и высокая вязкость сохраняется. Следует заметить, что подобные стали при отрицательных температурах объединяют одновременно высокие прочностные свойства и высокие показатели пластичности и ударной вязкости. В этой связи указанные материалы можно применять для производства деталей машин, эксплуатирующихся в сложных погодных условиях.

При использовании метода ИПД полученный наноструктурный чистый титан обладает более высокими прочностными свойствами (1100 МПа) и близкими значениями пластичности (10 %) по отношению к сплавам Ti-6Al-4V. При сравнении с крупнозернистым титаном циклическая прочность наноструктурного материала повышается в области многоциклового и малоциклового усталости. Поскольку титановые наноматериалы и никелид титана обладают полной биосовместимостью с живой тканью человеческого организма, возможно перспективное их применение в медицине [23].

Низкотемпературная и высокоскоростная сверхпластичность возникает в материалах при снижении размера частиц. Высокие значения пластичности получены на субмикрокристаллических Al–Mg — 0,22 % Sc — 0,15 % Zr сплавах с содержанием Mg от 0 до 4,5 % в интервале температур 320–500 °C и скоростей деформации 0,01–0,4 с<sup>-1</sup>. Износостойкость алюминиевых сплавов с нанокристаллической структурой значительно выше износостойкости крупнозернистых сплавов [23].

Технология получения наноструктурных твердых сплавов включает синтез нанопорошков заданного фракционного и фазового состава, прессование и спекание с помощью различных способов получения нанопорошков тугоплавких металлов, карбидов и нитридов вольфрама, титана, ванадия, тантала и др. По-

рошки карбида вольфрама получают карбидизацией порошков металлического вольфрама или оксида вольфрама. Консолидация порошка осуществляется различными методами спекания под давлением. В литературных данных указывают возрастание прочности, твердости и износостойкости сплава WC с уменьшением среднего размера зерна [23].

При переходе в субмикроразмерную структуру такие параметры, как внутреннее трение и прочность различных видов стали, можно увеличить в 4 раза в сравнении с микроструктурными материалами. Для меди внутреннее трение увеличивается в 3 раза при переходе от крупнозернистой к субмикроструктуре, что может быть использовано для снижения шумов, вибрации, повышения сопротивления циклическим нагрузкам. Высокие демпфирующие свойства нанокристаллических материалов сочетаются с их высокой прочностью, в то время как другие методы получения высокодемпфирующих материалов обычно не приводят к их высокой прочности [23].

### **2.1.2. Керамика**

Применение конструкционной деформируемой керамики обусловлено следующими характеристиками:

- высокая температура эксплуатации;
- твердость;
- прочность;
- сопротивление ползучести;
- коррозионная стойкость;
- устойчивость к износу и эрозии;
- антифрикционные и фрикционные свойства (трение и износостойкость).

Слабым местом керамики является низкая трещиностойкость и пластичность. Сильной стороной наноразмерной керамики является ее повышенная низкотемпературная пластичность. Данная особенность может быть реализована в промышленных

процессах экструзии и прокатки керамик. При этом деформация керамики при высоких скоростях становится возможной только в случае уменьшения размера зерен [23].

Интерметаллиды по своим характеристикам занимают среднее положение между металлом и керамикой. Они имеют более высокую пластичность и вязкость разрушения, чем керамика. В сравнении с металлами интерметаллиды имеют более высокую температуру плавления, модуль Юнга и отношение модуля Юнга к плотности [23].

Среди перспективных материалов выделяют интерметаллиды на основе алюминидов титана за счет их высокой жаропрочности, жаростойкости и высокой удельной прочности для применения в авиакосмической промышленности.

### **2.1.3. Композиционные материалы**

Металлополимеры — это композиционные материалы, в полимерной матрице которых располагаются частицы металла. Среди методов получения металлополимеров выделяют [23]:

- термическое разложение металлосодержащих соединений в растворе — расплаве полимера;
- конденсацию паров металла на полимерную подложку;
- капсулирование наночастиц политетрафторэтиленом;
- электрохимическое осаждение металлических наночастиц в полимерах.

На основе металлополимерных композитов уже производятся коммерческие продукты (например электропроводящие композиционные материалы для нагревательных панелей).

Композиционные алюминиевые материалы, для упрочнения которых используются наночастицы тугоплавких веществ, обладают высокими антифрикционными свойствами и износостойкостью.

Повышение конструкционной прочности и износостойкости материалов при сохранении достаточной пластичности позволит:

- увеличить надежность и долговечность инструмента, деталей, машин и конструкций;
- уменьшить расход металла на изготовление машин и конструкций;
- увеличить полезную грузоподъемность различных видов транспорта;
- увеличить скорость движения машин;
- уменьшить расход топлива и загрязнение окружающей среды.

## **2.2. Методы получения конструкционных наноматериалов**

---

Широкий интерес к объемным наноматериалам связан с существенным отличием их конструкционных и функциональных свойств по сравнению с крупнозернистыми аналогами. Для получения наноматериалов конструкционного назначения используют различные методы, которые можно разделить на четыре группы [23]:

- компактирование нанопорошков или порошковая металлургия;
- кристаллизация из аморфной фазы;
- интенсивная пластическая деформация;
- методы нанесения наноструктурных покрытий.

Размер зерен, морфология и текстура могут меняться в зависимости от соответствующих технологических параметров процесса получения наноматериалов. Объемная доля границ раздела оказывает существенное влияние на физические, химические и механические свойства наноматериалов при уменьшении размера зерен. Объемная доля дефектов значительно возрастает при материалах с размером зерен меньше 10 нм. Особенности структуры нанокристаллических материалов (размер зерен, значительная доля границ раздела и их

состояние, пористость и другие дефекты структуры) определяются методами получения и оказывают существенное влияние на их свойства. Снижение размера зерна приводит к росту прочности при сохранении пластичности. При этом может также проявляться эффект низкотемпературной и высокоскоростной сверхпластичности [23].

Рассмотрим каждый метод получения конструкционных наноматериалов подробнее.

### **2.2.1. Компактирование нанопорошков**

Способ является наиболее универсальным для создания нанокристаллической структуры в разнообразных материалах. Он включает в себя операции:

- получение нанопорошков;
- прессование заготовок;
- спекание.

Задача первой стадии заключается в создании материала в наноструктурном состоянии, а последующих — в сохранении данного состояния при переходе к конечному объемному материалу [21].

Методы порошковой металлургии широко используются для получения нанопорошков и объемных наноматериалов. С этой целью применяются нанопорошки с размером до 100 нм или порошки с нанокристаллической структурой, полученные методом механического легирования, или аморфные порошки, созданные при контролируемой кристаллизации. К настоящему времени разработаны различные способы получения нанопорошков, для которых существует общий принцип, заключающийся в сочетании высокой скорости образования центров зарождения частиц при малой скорости их роста. Метод получения частиц в первую очередь определяет структуру и свойства формируемых частиц, а также их распределение по размерам. При получении нанопорошков важным является контроль

и управление параметрами процесса, определяемыми узким распределением частиц по размерам, химическим и фазовым составом [23].

Для изготовления нанопорошков всех возможных классов невозможно применение какого-либо одного метода. При получении нанопорошков тугоплавких материалов наиболее предпочтительным методом является плазмохимический синтез, в то время как метод испарения/конденсации используется для изготовления нанопорошков чистых металлов. К сожалению, в настоящее время стоимость получения нанопорошков является достаточно высокой, что негативно сказывается на массовом применении нанопорошков в промышленности. В этой связи необходима разработка методов с низкой себестоимостью производства.

Существующие методы измельчения могут быть классифицированы на группы в зависимости от механизмов, лежащих в их основе. Одним из методов «сверху-вниз» является механическое измельчение, основанное на дроблении и истирании материалов или диспергировании расплавов. Измельчение выполняют в различных мельницах: шаровых, вибрационных, планетарных, струйных и т. д. При переходе от существующих технологий получения порошков к нанотехнологиям возникает комплекс трудностей. Одна из них состоит в обеспечении высокой степени измельчения. Степень измельчения материала определяется его свойствами и режимами, при которых проводится уменьшение размера структурных элементов. Средние размеры частиц нанопорошков, получаемых механическим измельчением, составляют от 2 до 200 нм. Механохимический синтез обеспечивается за счет достаточно длительного измельчения материала [21].

Механический помол в ряде случаев не приводит к созданию порошков с узким распределением частиц по размерам. В этой связи возникает дополнительная задача по разделению полученных частиц на различные фракции. Вне зависимости

от способа получения нанопорошков можно отметить присущие им общие особенности. Первая связана с высокой удельной поверхностью частиц в порошке, а вторая — с их стремлением к агрегированию. Высокая плотность после прессования и спекания указанных объединений не достигается в силу их высокой прочности и пористости. При этом очень развитая поверхность нанопорошков приводит к адсорбции примесей. Более мелкие частицы порошка создают большую адсорбцию газов. При взаимодействии нанопорошков с атмосферой возможно их самовозгорание, т. е. они становятся опасными в процессе изготовления и хранения. К таким порошкам относятся порошки железа, кобальта, алюминия, циркония, титана и некоторые другие. В этой связи при создании нанопорошков металлов и сплавов, за исключением карбидов и оксидов, необходимо обеспечить защиту частиц от окисления, например, при помощи использования специальной атмосферы. С другой стороны, для защиты от окисления можно покрывать частицы защитной пленкой с последующим ее удалением во время нагрева компактов при отжиге [21].

Наряду с процессами механического помола выделяют процессы газового и центробежного диспергирования расплава металла для получения нанопорошков. Дисперсность порошка будет зависеть от вязкости, поверхностного натяжения расплава и энергии газового потока. Получение порошков высокой химической чистоты является важнейшим преимуществом метода диспергирования расплава по сравнению с методами механического измельчения [21].

Самый распространенный способ центробежного диспергирования расплава материала — слив струи расплава на вращающуюся поверхность. Под действием центробежных сил расплавленный металл перемещается к периферии диска или тигля и распыляется. Одной из важных отличительных особенностей получения порошка центробежным диспергированием расплава в отличие от его распыления газом является возмож-

ность предотвращения окисления материала путем использования высокого вакуума.

Из порошков возможно получение объемных наноматериалов. Для этого применяются методы прессования при комнатной температуре с последующим спеканием и спекание под давлением.

Широкие технологические возможности при получении высокоплотных и пористых материалов обеспечиваются за счет разнообразия методов консолидации, которые применяются в порошковой металлургии. На уплотнение дисперсных порошков существенное влияние оказывают средний размер частиц, содержание примесей, состояние поверхности, форма частиц и способ прессования. Для прессования нанопорошков наиболее широко распространено одноосное прессование:

- статическое прессование (в пресс-формах, штамповка);
- динамическое прессование (магнитоимпульсное и взрывное);
- вибрационное (ультразвуковое) прессование;
- всестороннее изостатическое прессование (гидростатическое, газостатическое, квазигидростатическое).

Для достижения заданной плотности компактов необходимо увеличивать давление прессования при снижении размера частиц. При малых размерах зерен, когда частицы являются бездислокационными, значительно возрастает давление, необходимое для их деформирования. Отмечается, что диаметр бездислокационных частиц железа и никеля равен, соответственно, 23 и 140 нм [23].

С уменьшением размера частиц температура спекания порошков значительно уменьшается. Спекание нанопорошков без давления при сравнительно низких температурах не позволяет получить материал с малым размером зерна без пор. Применение высоких температур при спекании приводит к увеличению плотности образцов и росту размера зерна. При высоких температурах плотность образцов и размер зерна возрастают.



Применение микроволнового нагрева с высокой скоростью позволяет увеличить усадку и уменьшить размер зерна при получении керамик.

Выделяют методы спекания без давления:

- контролируемое спекание (нагрев);
- контролируемое изотермическое спекание (позволяет достигать отсутствие пор при размере зерна около 400 нм);
- контролируемое двухступенчатое спекание (отсутствие пор достигается при размере зерна около 100 нм).

Одним из самых перспективных методов получения беспористых наноструктур является метод контролируемого спекания. Например, для создания непористого оксида иттрия с зерном до 400 нм необходимо использовать контролируемое изотермическое спекание. Контролируемое двухступенчатое спекание с предварительным нагревом до температур 1250–1310 °С и последующим спеканием при температуре 1150 °С позволяет создать беспористый наноматериал с размером зерна до 100 нм.

Режимы спекания под давлением:

- горячее прессование;
- горячее изостатическое прессование;
- горячая экструзия;
- быстрое всестороннее компактирование (изостатическая ковка);
- взрыв.

Изобретение технологии горячего одноосного прессования привело к применению при уплотнении порошков способа приложения давления. Разработка методов горячего изостатического прессования (ГИП) и горячей экструзии способствовала изготовлению из порошков материалов и изделий с новыми свойствами. Указанные процессы получения беспористых микроструктур при пониженных температурах с малыми концентрациями добавок активаторов спекания подробно описаны. Методы консолидации классифицируются по величине, про-

должительности и виду напряженного состояния, обуславливающего способ приложения давления [23].

Быстрое всестороннее компактирование (БВК) — процесс квазиизостатической консолидации, используемый для уплотнения порошков [23]. Данный метод подразумевает применение ковочного пресса и закрытой пресс-формы для приложения давления. Конструкция с пресс-формой предварительно нагревается. В табл. 3 приведено пять различных процессов, из которой видно, что БВК по параметрам спекания занимают среднее положение среди других процессов.

Таблица 3

Сравнение методов спекания под давлением [23]

Метод	Давление, ГПа	Длительность приложения давления, с	Направленность приложенного давления
Горячее прессование	0,01–0,03	$10^3$ – $10^4$	одноосное
ГИП	0,1–0,3	$10^3$ – $10^4$	изостатическое
ГЭ	0,1–1,0	$10^2$ – $10^4$	сложное
БВК	0,1–1,0	$10$ – $10^2$	изостатическое
Взрыв	10–100	$\sim 10^6$	сложное

Процессы изостатическойковки можно разделить следующим образом:

- вид среды, передающей давление, и вид напряженного состояния;
- способ нагрева, загрузки, среда и вид изделий;
- метод приложения давления на среду;
- метод передачи давления от среды к изделию.

Для реализации ГИП необходимо применять сложные приборы, где особенностью метода является применение ковочного пресса, пуансона и пресс-формы для передачи давления. В качестве среды, для передачи давления, необходимо использовать смесь стеклянной крошки, синтезированной из огнеупорно-

го порошка. Данная смесь частиц в керамической матрице обладает тиксотропным поведением при температуре спекания. При этом необходимым условием реализации метода БВК является изменение среды под давлением.

Наиболее перспективным способом получения объемных наноматериалов является спекание нанопорошков под давлением. С целью создания наноматериалов на основе металлов предварительно изготавливается компакт с низкой плотностью (30–40 %), после осуществляется спекание при температуре восстановления оксидов в течение их полного восстановления и на заключительном этапе образец дополнительно прессуется при давлении прессования для достижения теоретической плотности.

Для получения массивных равноплотных компактов с однородной зеренной структурой хорошо проявляют себя методы горячего изостатического прессования и газовой экструзии (ГЭ), применяемые для создания массивных компактов с однородной зеренной структурой. Метод горячего изостатического прессования приводит к высокой удельной поверхности нанопорошков за счет их высокой газовой насыщенности [23].

Метод ГЭ позволяет компактировать порошки при малой длительности спекания и достаточно высоких давлениях. В данном методе на первом этапе создаются компакты гидростатическим методом при комнатной температуре, затем применяется их предварительная термическая обработка в среде водорода при низкой температуре, а на заключительном этапе используется экструдирование при повышенной температуре. На рис. 23 представлены изображения образцов никелевых компактов, представленных в виде проволоки диаметром 0,2 см, полученных методом ГЭ. Развиваются также методы плазмоактивированного спекания под давлением.

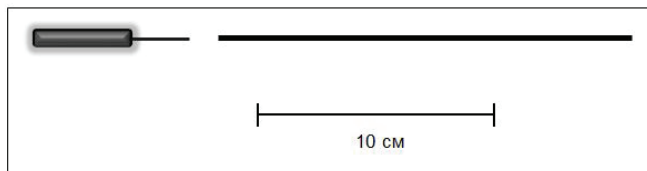


Рис. 23. Внешний вид экструдированного никелевого образца

## 2.2.2. Кристаллизация аморфных сплавов

Методы кристаллизации аморфных сплавов [24]:

- закалка из расплавов;
- обработка в шаровых мельницах с последующим компактированием;
- интенсивная пластическая деформация;
- легирование различными элементами (C, P, B, Zr);
- создание условий для взаимодействия двух или нескольких фаз (стеклообразователи).

Другим способом получения объемных нанокристаллических материалов является кристаллизация объемных аморфных сплавов (ОАС). Данный метод состоит из двух этапов: создание ОАС и его последующая кристаллизация. Первый решается за счет использования закалки из расплава, измельчения в шаровых мельницах, компактирования и интенсивной пластической деформации. В этой связи особое значение для аморфизации имеет элементный состав формируемого сплава. Традиционным способом получения аморфных сплавов является легирование элементами. Другой путь связан со взаимодействием двух или нескольких фаз и легированием этих фаз, что обусловлено понижением температуры плавления материала и невозможностью создания первичных кристаллов при затвердевании сплава. Для ОАС на основе циркония и железа в случае методов закалки из расплава и обработки в шаровой мельнице была показана эффективность данного подхода. Наиболее рас-

пространственным и изученным способом получения ОАС является закалка из расплава. Варьирование элементного состава приводит к аморфизации и, соответственно, к изменению толщины создаваемого материала. Максимальные размеры ОАС на основе циркония получают при закалке из расплава. При этом аморфные сплавы из циркония имеют невысокую прочность, ориентированы на образование оксидов, включений и пленок, а также могут взаимодействовать с самим тиглем. Создание ОАС циркония возможно только при применении высокочистых исходных материалов, а также таких методов, как левитационная и дуговая вакуумная плавка [23].

### **2.2.3. Интенсивная пластическая деформация**

Для получения зерен субмикрористаллического и нанокристаллического уровня необходимо сочетание двух факторов, протекающих при температурах не выше температуры протекания процесса возврата:

- высокая интенсивность;
- существенная немонотонность деформации.

Метод заключается в деформировании с большими степенями деформации без изменения внешних размеров заготовки, что позволяет получать объемные беспористые нанокристаллические металлы и сплавы [25]. Существует несколько видов интенсивной пластической деформации:

- кручение под гидростатическим давлением;
- равноканальное угловое прессование;
- мультиосевая деформация;
- знакопеременный изгиб;
- аккумулируемая прокатка;
- винтовое прессование.

Одной из актуальных научных и технических задач является создание субмикро- или нанокристаллической структуры в металлах при их интенсивной пластической деформации (ИПД).

В конструкционных металлических материалах формирование наноструктуры определяется различными видами ИПД. Самыми распространенными методами являются [26]:

- 1) равноканальное угловое прессование;
- 2) деформация тонких пластин на наковальнях Бриджмена по схеме «сжатие + кручение»;
- 3) продольно-поперечная прокатка;
- 4) всесторонняя ковка;
- 5) ультразвуковая ударная обработка поверхностных слоев.

Следует заметить, что в настоящее время не существует четкого понимания механизма измельчения структуры металлических материалов при их ИПД. В этой связи процесс создания структурно-однородной и термически стабильной субмикро (нано-)кристаллической структуры в объемных конструкционных материалах с точки зрения управления становится достаточно сложной задачей.

Трансляционные пластические сдвиги способствуют росту плотности деформационных дефектов и не обеспечивают измельчение структуры равновесного кристалла. Процесс изменения структуры с уменьшением размера структурных элементов является термодинамическим при неравновесном состоянии материала. Распад кристаллической структуры, осуществляемый в локальных зонах гидростатического растяжения при размерах молярных объемов, является неравновесным.

ИПД проводится по принципу «сжатие-поворот», что должно обеспечивать создание нано- или субмикрокристаллической структуры. Подобная схема основывается на измельчении структуры металлов методами ИПД. Распад кристаллической структуры происходит в локальных зонах гидростатического растяжения, поэтому важным становится его масштаб. Чем он меньше, тем лучше измельчается кристаллическая структура [26].

Уменьшение размера зерен до наномасштаба возможно за счет больших деформаций поликристаллических материалов, которые возможны при применении различных методов.

Широко используемыми способами ИПД являются деформация кручением с одновременным воздействием сжимающего усилия и равноканальное угловое прессование. Дробление зерен до наноразмеров происходит за счет многократной последовательной ИПД в различных направлениях. Данные способы обеспечивают получение наноматериалов с высокой плотностью и с размерами нанoeлементов до 100 нм. Для получения объемных изделий наиболее перспективным считается способ равноканального углового (РКУ) прессования. Он осуществляется продавливанием металлической заготовки через канал, меняющий свое направление под некоторым углом. Наиболее целесообразным считается использование угла, близкого к 90, при котором обеспечивается наибольший уровень интенсивности деформации и формируется однородная структура. Данным способом получают цилиндрические заготовки диаметром до 60 мм и длиной до 200 мм. Преимуществом данного метода являются отсутствие необходимости в защитной атмосфере по сравнению с компактированием порошков, а также получение материалов с высокой прочностью и пластичностью. Данная особенность проявляется также у сталей, изготавливаемых способами термомеханической обработки (ТМО), при сочетании пластической деформации и закалки. В настоящий момент выделяют два способа ТМО — низко- и высокотемпературную обработку, при которых материал подвергается последовательно пластической деформации, закалке и отпуску для остаточных напряжений. ИПД осуществляется при температуре либо выше, либо ниже температуры рекристаллизации, что приводит к возрастанию прочности до 20 % и повышению вязкости и пластичности до 2 раз. Изменение свойств материала вызвано формированием мелкодисперсной структуры. Например, деформация образует в аустените дислокации за счет процесса полигонизации, а последующий этап закалки приводит к измельчению структуры вплоть до наноструктурного состояния за счет создания мелкодисперсного мартенсита. При этом од-

новременная ИПД с закалкой может привести к существенно-му улучшению свойств получаемого материала [21].

Для получения многослойных наноматериалов изучаются возможности использования метода ИПД с дополнительным применением горячей прокатки листов из разных материалов. Листы между прокатками разрезаются на две равные части и укладываются друг на друга. Повторение указанных операций обеспечивает создание материала со слоями толщиной в нанометровом диапазоне. При этом необходимо контролировать диффузию между листами, которые не должны окисляться [21].

В настоящий момент для измельчения материалов разработаны различные методы. При этом следует заметить, что обычные методы термомеханической обработки металлов способствуют переходу в крупнозернистое строение за счет применения высокой температуры обработки, обеспечивающей рост зерен. Показано, что в основном действие только двух факторов приводит к получению как зерен субмикрорекристаллического (СМК), так и нанокристаллического (НК) размера. К данным факторам относится высокая интенсивность и существенная неомонотонность деформации, которая применяется при температурах невозврата протекания процесса. Для первого процесса характерна необходимость формирования дислокаций и эволюция дислокационной структуры, а для второго — активизация новых систем скольжения решеточных дислокаций с их одновременным взаимодействием с образующимися малоугловыми границами фрагментов. Данные процессы приводят к их перестройке в высокоугловые границы общего типа, при этом возникает необходимость в повышенном гидростатическом давлении, которое важно для предотвращения образования трещин и пор [23].

Последовательное деформирование с большими степенями деформации без изменения внешних размеров заготовки называется методом интенсивной пластической деформации (ИПД).



Данный метод позволяет изготавливать объемные нанокристаллические металлы и сплавы с отсутствием пор. Существуют методы, позволяющие деформировать заготовку без изменения размеров и формы, а также обеспечивают достижение необходимых высоких степеней деформации при создании высокой плотности дефектов, необходимой для измельчения зерен. Среди таких методов можно отметить кручение под гидростатическим давлением, равноканальное угловое (РКУ) прессование, мультиосевую деформацию, знакопеременный изгиб, аккумуляруемую прокатку и винтовое прессование.

Границы зерен, созданные в подобных материалах, имеют ширину порядка 1–2 межатомных расстояний. При этом данные границы характеризуются высоким содержанием различных дефектов в неравновесном состоянии: ступенек, уступов и фасеток. К характеристикам неравновесных границ можно отнести высокую плотность зернограницных дислокаций, избыточную энергию, созданную в результате деформации, и наличие упругих дальнodelствующих полей напряжений. Существенные искажения кристаллической решетки зерен формируются за счет влияния указанных выше напряжений.

При применении ИПД в структуре формируются частицы в наномасштабном интервале, малая плотность свободных дислокаций и большеугловые границы зерен. При этом границы зерен находятся в неравновесном состоянии. Наличие большой доли высокоугловых границ раздела является важным фактором для достижения высоких свойств наноматериалов [23].

#### **2.2.4. Нанопокрyтия, получаемые осаждением материала на поверхность**

Методы формирования наноструктурных покрытий [26]:

- бомбардировка высокоэнергетическими пучками ионов и ионных комплексов;

- облучение импульсными лазерными и электронными пучками;
- смешивание химических элементов;
- поверхностная ударная и финишная обработка мощным ультразвуком;
- электроимпульсная обработка;
- комплексная совокупность методов.

Методы нанесения наноструктурных покрытий:

- катодное ионное распыление;
- магнетронное напыление;
- дуговое напыление;
- физическое осаждение из газовой фазы (PVD);
- химическое осаждение из газовой фазы (CVD);
- электролитическое осаждение.

Покрытия, созданные подобными методами, имеют высокую плотностью, механическую и адгезионную прочность и при этом имеют в своем составе структурные элементы в наноразмерном диапазоне. Формирование наноструктурного покрытия зависит от структуры подложки, химического состава покрытий и режимов их получения. Осаждение материала может проводиться из паров, плазмы и растворов. Для создания сложных химических соединений необходимо применять инертные или реактивные среды. Одним из наиболее распространенных методов получения покрытий является магнетронное распыление с использованием плазмы, которое позволяет получать качественные покрытия металлов и различные сплавы. Следует заметить, что гальванические методы также могут применяться с целью создания наноструктурированных покрытий [21].

Область применения технологий создания наноструктурных слоев и покрытий постоянно развивается, что приводит к формированию широкого класса деталей машин и инструментов, которые могут быть созданы из материалов различной формы и размеров. Данный факт обеспечивает большое количество различных методов получения наноструктур в по-

верхностных слоях и способствует разработке разнообразных технологических установок, необходимых для реализации данных процессов в области машиностроения. С целью создания наноструктур в приповерхностном слое материалов применяются различные высококонцентрированные энергетические потоки. Среди таких видов воздействия можно выделить следующие: бомбардировка пучками ионов и ионных комплексов высоких энергий, облучение импульсными лазерными и электронными пучками [27], поверхностная ударная и финишная обработка мощным ультразвуком [28], электроимпульсная обработка и др. С целью создания наноструктурных покрытий на поверхностях деталей машин и инструментов наиболее часто применяются следующие методы: вакуумное магнетронное [29] и дуговое напыление [30], катодное ионное распыление и их различные модификации, а также газофазные и золь-гельные процессы осаждения [31].

Твердые сплавы используются как износостойкие покрытия деталей машин и инструментов. Кроме того, такими материалами также могут быть нанокompозитные материалы, полученные методами химического осаждения из газовой фазы, называемые CVD (chemical vapor deposition) методами. С помощью данных методов за счет изготовления покрытий на основе карбидов, нитридов и карбонитридов металлов IV–VI групп Периодической системы элементов возможно существенно увеличивать стойкость изделий. Использование данных методов связано с протеканием в реакторе химической реакции разложения солей металлов, проводимой при высоких температурах порядка 1000–1100 °C. В этой связи описываемые методы могут применяться только для нанесения покрытий на твердосплавные материалы. Недостатком данных методов является отсутствие возможности нанесения покрытий на инструменты из быстрорежущих и штамповых сталей, подвергаемых отпуску при температуре не выше 500–550 °C, а также для деталей, имеющих температуру процесса термического воздействия ниже 500 °C [26].

Методы, при которых испаренные или распыленные частицы материала осаждаются на подложку в результате воздействия таких физических факторов, как, например, облучение ионными и плазменными потоками, наложение электрических и магнитных полей и других, получили название PVD-методы. В машиностроении наиболее широко применяются магнетронный и вакуумно-дуговой методы нанесения PVD-покрытий.

Магнетронный метод является одним из видов метода катодного распыления, где формирование слоя плазмы осуществляется у поверхности распыляемого катода за счет скрещенных магнитного и электрического полей. Плотность ионного тока на катод и скорость ионного распыления в процессе распыления повышается. Таким образом, получается возможность одновременного уменьшения давления рабочего газа и повышение качества наносимых покрытий. В целях создания различных соединений в инертный газ добавляют различные реакционные газы (азот, метан и др.). Магнетронный метод применяется для нанесения различных покрытий как чистых металлов, так и их соединений, включая наноразмерные покрытия. Частицы, участвующие в процессе распыления, большей частью представляют нейтральные атомы. Трудность управления процессом связана с узким диапазоном давлений при осаждении покрытий. Адгезия данных покрытий является неоптимальной, поскольку в качестве бомбардирующих ионов, используемых для очистки подложки, используются вещества атмосферы, а не материал подложки. В этой связи последующее осаждение вещества на подложку будет происходить при пониженной диффузионной связи вещества с подложкой.

При вакуумно-дуговом методе формируются потоки высокоионизированной плазмы, образованной в результате испарения материала. Очистка поверхности происходит за счет распыления ионов испаряемого материала при подаче на подложку высокого отрицательного потенциала. Последующее нанесение покрытий приводит к взаимной диффузии атомов материала

через подложку, что приводит к образованию диффузионного слоя толщиной 1,5–2,5 мкм. В результате кратковременного (5–7 мин) нагрева до 850 °С толщина этого слоя удваивается, что приводит к более высокой адгезии покрытий к подложке в сравнении с магнетронным методом. Во время накачки реакционных газов в вакуумную камеру формируются новые соединения с металлами с улучшенными физико-механическими свойствами. Вакуумно-дуговой метод в отличие от магнетронного имеет в плазменных потоках наличие дисперсных капель испаряемого металла размерами 0,1–40 мкм, при этом относительное количество капель растет при снижении их размера, что является существенным недостатком данного метода. Указанная особенность приводит к нарушению равномерности структуры покрытий за счет появления дефектов, границ и пор. При этом капельная фракция в вакуумно-дуговых покрытиях обеспечивает низкую износостойкость и твердость покрытий, что способствует сопротивлению эрозии и коррозии [26].

С целью объединения преимуществ отмеченных выше методов был создан метод нанесения покрытий АВ8™, заключающийся в применении вакуумно-дугового метода для очистки подложек и магнетронного — для осаждения покрытий. Данный режим способствует одновременно в циклическом процессе выполнение очистки поверхности изделий и нанесение покрытий.

Метод PVD или «физическое осаждение из газовой фазы» может использовать следующие способы для нанесения покрытий: испарение, распыление и ионное осаждение. Изначально указанный метод использовался только для нанесения чистых металлов за счет переноса их в газообразном состоянии в вакууме в отсутствие применения химических реакций. Развитие указанной технологии обеспечило гибкость процесса и возможность нанесения набора неорганических материалов: металлов, сплавов, различных их соединений и смесей. В вакуумной камере размещается испаритель и подложка, на которую осаждается материал. За счет варьирования среды в камере, в том числе

наличия различных газов, при создании напыляемого материала существует большое количество способов нанесения покрытий. Подобные методы позволяют создавать широкий спектр различных свойств материалов покрытий, их структуры и скорости осаждения [26].

Процесс осаждения покрытия состоит из следующих этапов:

1. Подготовка осаждаемого материала:
  - а) переход от материала в конденсированном состоянии (в твердой или жидкой фазе) к материалу в паровой фазе;
  - б) проведение реакции между компонентами при осаждении соединений, которые могут быть как в виде газа, так и в виде паров.
2. Перенос паров от источника к подложке.
3. Конденсация паров (и газов) на подложке, которая приводит к формированию и росту покрытия.

Указанные стадии при нанесении покрытия методом PVD могут контролироваться независимо от остальных. Данный факт является основным преимуществом данного метода перед методом химического осаждения из паровой фазы CVD. При этом метод PVD обладает высокой гибкостью, что позволяет наносить различные металлы, сплавы и соединения. Следует заметить, что оба метода позволяют контролировать чистоту и структуру материала, а также адгезию наносимого покрытия. К преимуществу вакуумного испарения по сравнению с вакуумным распылением можно отнести более высокую скорость процесса, однако скорость осаждения при этом контролировать гораздо сложнее.

Для нанесения покрытий на инструмент применяют методы PVD и CVD. При этом метод PVD обеспечивает плохую морфологию и адгезию в получаемых износостойких покрытиях. Напуск в камеру небольшого количества молекулярного азота улучшает сцепление пленки с подложкой так же, как использование тонкого подслоя Ti или испарение в атмосфере  $C_2H_4 + N_2$ . Метод PVD с успехом применяют для нанесения пленки TiN

на инструмент из быстрорежущей стали при температурах ниже 500 °С, тогда как для химического осаждения из газовой фазы требуется температура 1000 °С [26].

Метод непрерывного PVD процесса обеспечивает загрузку и выгрузку образцов через специальные вакуумные шлюзы. Данная технология обеспечивает осаждение материала покрытия на внутреннюю поверхность всей вакуумной системы. По этой причине необходима очистка системы и восстановление материала для создания покрытия.

С целью повышения адгезии и структуры поверхности используется обработка подложки с помощью плазмы. Бомбардировка высокоэнергетическими ионами (более 100 эВ) при напылении слоев приводит к созданию наноструктурных покрытий с новыми свойствами. Подобные механические и оптические свойства демонстрируют углеродные покрытия с алмазоподобной структурой.

Среди параметров, которые необходимо контролировать для создания качественных покрытий методом распыления и другими методами с использованием процесса PVD, выделяют вакуум в начальный момент времени, расстояние между источником паров и подложкой, чистоту газа, давление газа и скорость натекания, электрическое напряжение и ток, температуру и потенциал смещения на подложке, скорость осаждения и др. Методы распыления для осаждения покрытий предполагают широкий класс методов, к которым можно отнести планарное диодное и триодное распыление, высокочастотное и ионное распыление. В настоящее время магнетронный метод является самым универсальным и наиболее часто применяемым методом для создания наноструктурных покрытий [26].

В сравнении с методами электрохимического осаждения, CVD и плазменного напыления метод PVD обладает следующими преимуществами:

1. Исключительное разнообразие составов осаждаемого материала. Возможно нанесение практически любого металла,

сплавов, тугоплавкое или интерметаллидное соединений, некоторые типы полимеров и их смесей.

2. Возможность изменения температуры подложки в широком диапазоне.

3. Возможность нанесения покрытия, не приводящего к искажению формы изделия, при высокой скорости осаждения.

4. Высокая чистота наносимого материала.

5. Высокая адгезия покрытия к подложке.

6. Высокое качество получаемой поверхности без использования дополнительной обработки.

Конструкционные материалы изготавливают большей частью тремя методами: порошковая металлургия, кристаллизация из аморфного состояния и интенсивная пластическая деформация. При этом указанные методы определяют основные особенности структуры получаемых наноматериалов: размер зерен, долю границ раздела, пористость, наличие дефектов), а также влияют на их формируемые свойства. При этом конструкционные наноматериалы должны обладать следующими высокими эксплуатационными свойствами:

- 1) прочность при достаточно высоком уровне пластичности;
- 2) твердость;
- 3) износостойкость;
- 4) низкотемпературная и высокоскоростная сверхпластичность;
- 5) повышенное сопротивление малоцикловой и многоцикловой усталости;
- 6) высокодемпфирующие свойства.

Таким образом, при росте низкотемпературной пластичности интерметаллидов и керамических материалов повышается возможность их обработки и создания новых конструкционных материалов [23]. Данная особенность позволяет создавать принципиально новые устройства, конструкции и приборы, которые невозможно сконструировать за счет существующих материалов. Повышение механических свойств, среди которых можно



выделить повышение конструкционной прочности и износостойкости материалов при сохранении достаточной пластичности, приводит к [23]:

- 1) увеличению надежности и долговечности инструмента, деталей, машин и конструкций;
- 2) уменьшению расхода материала на изготовление машин и конструкций;
- 3) увеличению полезной грузоподъемности различных видов транспорта;
- 4) увеличению скорости движения машин;
- 5) уменьшению расхода топлива и загрязнения окружающей среды.

Изготовление новых наноразмерных материалов, покрытий и упрочняющих слоев может способствовать оптимизации конструкций, что приведет к повышению их надежности, сбережению энергии и ресурсов, улучшению трибологических, противоизносных и прочностных свойств разрабатываемых изделий. Получение наноматериалов с улучшенными физико-механическими свойствами имеет важное значение для изделий космической, электротехнической и медицинской техники [23].

С целью исследования топографии поверхности образца методом растровой электронной микроскопии в настоящее время применяется напыление различных электропроводящих тонких металлических пленок. Такие покрытия препятствуют «заряджению», уменьшая термическое повреждение и увеличивая вторичную электронную эмиссию. Особую сложность при исследовании представляют диэлектрические материалы.

Когда электронный зонд попадает на диэлектрик, на его поверхности из-за отсутствия стекания заряда на землю накапливаются поглощенные электроны. Поверхность заряжается отрицательно. Накопившийся заряд начинает отталкивать первичные электроны, что приводит к отклонению первичного пучка и искажениям изображения при последующем сканировании.

Существует несколько способов, с помощью которых можно устранить данный эффект [23]:

- нанесение проводящего покрытия;
- работа при низком ускоряющем напряжении;
- работа в режиме низкого вакуума;
- использование методики однократной экспозиции.

Наиболее широкое применение получила методика нанесения проводящего покрытия, где термическим испарением в вакууме или катодным распылением на поверхность образца наносится тонкая проводящая металлическая или углеродная пленка толщиной 10–100 нм (100–1000 Å). Слой проводящего покрытия должен быть сплошным для обеспечения хорошего соединения с землей.

*Металлическое покрытие.* Металлическая пленка на образце, полученная путем выпаривания, обеспечивает просмотр топографии поверхности с высоким разрешением на просвечивающем электронном микроскопе или растровом электронном микроскопе. Эта методика особенно полезна для анализа биологических образцов. Металлический источник (как правило, провод, например, из платины или золота) нагревается и испаряется на нити (вольфрам). Для испарения вниз источники обычно изготавливаются в виде проволоки и находятся непосредственно на нити. Для испарения вверх источники помещаются в «лодке» (молибден или вольфрам).

*Углеродное покрытие.* Благодаря механической прочности, хорошей электропроводности и низкому фоновому сигналу углеродные пленки, как правило, используются для подготовки образцов при проведении рентгеновского микроанализа.

Углерод имеет низкий атомный номер ( $z = 6$ ), что заметно уменьшает рассеяние электронов. С этой целью при проведении рентгеновского анализа на поверхность образца можно наносить также алюминиевую пленку ( $z = 13$ ).

Наиболее распространенной формой осаждения пленки является осаждение от нагретого стержня углерода. При подаче

импульса тока формируется разряд. Стержни, формируемые для достижения высокой плотности тока при достаточной температуре, испытывают испарение. Можно варьировать количество импульсов, длительность разряда. Также могут применяться углеродные волокна, которые при высокой температуре быстро сгорают. Полученные короткие сроки покрытия и снижение общей входной мощности отличают углеродные волокна от углеродных стержней, при использовании которых процесс испарения происходит несколько дольше.

### **2.3. Свойства конструкционных наноматериалов**

---

Поведение конструкционных материалов под действием внешних нагрузок характеризуется их механическими свойствами, которые позволяют определить пределы нагрузки для каждого конкретного материала, произвести сопоставимую оценку различных материалов и осуществить контроль качества конструкционных материалов в заводских и лабораторных условиях.

Механические свойства (прочность, твердость, пластичность, различные усталостные параметры материалов) играют важную роль для КНМ и существенно изменяются при изменении размера зерна.

Механические свойства зависят от двух факторов:

- существование различных типов дефектов;
- их концентрация и распределение.

Механические свойства нанокристаллических материалов существенно зависят от размера зерен. Увеличение прочности и твердости при снижении размера зерен в микромасштабе связано с введением дополнительных границ зерен, создающих препятствия для движения дислокаций. В наномасштабе размеров зерен прочность обусловлена низкой плотностью существую-

щих дислокаций и сложностью создания новых дислокаций. Известно, что микротвердость материалов в нанокристаллическом состоянии в 2–7 раз выше, чем твердость крупнозернистых структур. При этом данная тенденция наблюдается при различных методах получения материала. Из литературных данных известно, что при определенном значении размера зерна наблюдается падение твердости при снижении размера зерна (рис. 24), что связывают с увеличением доли дефектов на границах зерен.

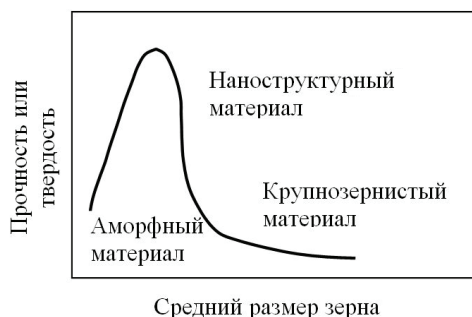


Рис. 24. Зависимость значений прочности и твердости материала от размера его составляющих элементов

Нанокристаллические металлические материалы обладают прочностью на растяжение значительно выше, чем у крупнозернистых аналогов. Данная особенность наблюдается для чистых металлов и для сплавов при сохранении пластичности на высоком уровне (см. рис. 25).

Механические свойства субмикрокристаллического и нанокристаллического материалов значительно превышают механические свойства крупнозернистых аналогов. Например, предел текучести и микротвердость нанокристаллической меди в 4 раза выше, чем для крупнозернистой (КЗ) меди. Прочностные свойства СМК и НК материалов при комнатной температуре имеют более высокие значения в сравнении с КЗ материалов. Повышение температуры приводит к росту прочности КЗ материа-

лов. При этом можно отметить, что пластичность СМК и НК материалов сохраняется на высоком уровне.

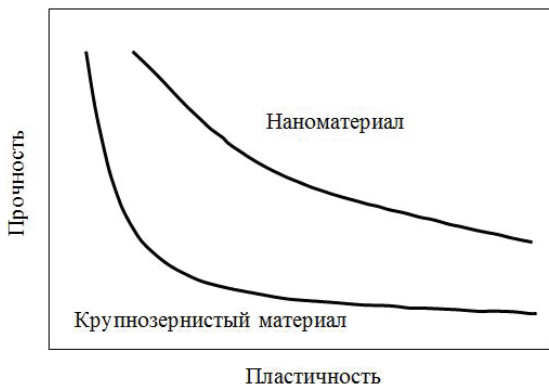


Рис. 25. Соотношение между прочностью и пластичностью

Наиболее важным механизмом деформации СМК и НК сплавов при низких температурах является дислокационное скольжение, сопровождающееся действием аккомодационного механизма — зернограничного проскальзывания [23]:

- Для структур с большим размером зерен рост прочности и твердости с уменьшением размера зерна обусловлен введением дополнительных границ зерен, которые являются препятствием для движения дислокаций.
- При наноразмерных зернах увеличение прочности обусловлено низкой плотностью дислокаций и трудностью образования новых дислокаций.

В наноструктурных материалах может проявляться сверхпластичность. Сверхпластичность — это способность поликристаллических материалов испытывать значительную деформацию при растяжении без образования области разрушения. Условия появления сверхпластичности:

- малые размеры зерен;
- изотропность зерен, необходимая для проскальзывания;

- высокоэнергетические границы зерен;
- наличие второй фазы, ограничивающей рост зерна.

Если материал не разрушается после применения силы, то материал считается пластичным (рис. 26).

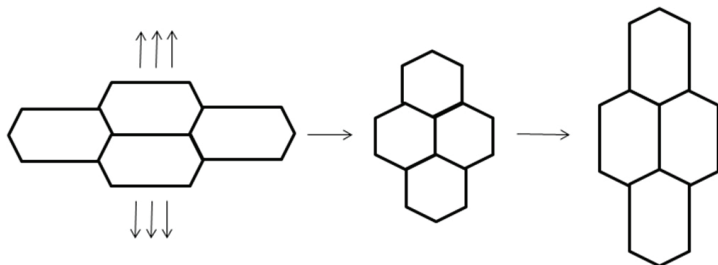


Рис. 26. Изменение границ наноструктуры

### 2.3.1. Закон Холла — Петча

Одной из интересных проблем, напрямую связанной с практическим применением наноструктурированных наноматериалов, является исследование зависимости механических свойств материалов от размера зерна. При снижении размеров структурных элементов у поликристаллов возрастает твердость материала. Подробное поведение материалов хорошо описывает соотношение Холла — Петча:

$$H_v(\sigma_T) = H_0(\sigma_0) + \frac{k}{\sqrt{D}}, \quad (9)$$

где  $H_v$  — твердость материала,  $\sigma_T$  — предел текучести,  $H_0$  — твердость тела зерна,  $\sigma_0$  — внутреннее напряжение, препятствующее распространению пластического сдвига в теле зерна,  $k$  — коэффициент пропорциональности,  $D$  — размер зерна.

Из формулы видно, что при уменьшении размера зерна происходит рост прочности материала. Известно, что уравнение Холла — Петча достаточно точно характеризует механические

свойства материалов с дислокационным механизмом деформации, соответствующим размеру элементов порядка 50 нм. Снижение размера зерен приводит к возрастанию вклада деформации на межзеренных границах. При размерах зерен от 30–50 нм соотношение Холла — Петча для большинства материалов перестает описывать реальную зависимость твердости. При этом возможно проявление обратного эффекта Холла — Петча, при котором снижение размера зерна приводит к уменьшению пластического течения. Данный эффект обусловлен взаимосвязью деформирования материала при зернограницной диффузии. Скорость последней обратно пропорциональна объему частиц:

$$\dot{\epsilon} = \frac{B\sigma\Omega\delta D_b}{D^3 kT}, \quad (10)$$

где  $B$  — некая постоянная,  $\sigma$  — приложенное напряжение,  $\Omega$  — атомный объем,  $\delta$  — эффективная толщина границ зерен,  $D_b$  — зернограницный коэффициент диффузии и  $D$  — размер зерна.

Таким образом, уравнение Холла — Петча предсказывает рост прочности материала с уменьшением размера частиц, а уравнение обратного эффекта Холла — Петча — напротив, падение прочности. При размере зерен 20–30 нм деформационные зернограницные процессы начинают преобладать над дислокационными.

Поведение конструкционных материалов под действием внешних нагрузок характеризуется их механическими свойствами, которые позволяют определить пределы нагрузки для каждого конкретного материала, произвести сопоставимую оценку различных материалов и осуществить контроль качества конструкционных материалов в заводских и лабораторных условиях.

Наиболее часто проводят испытания на растяжение. Диаграмма растяжения состоит из трех участков: упругой деформации, равномерной пластической деформации и сосредоточенной деформации шейки. Участок упругой деформации имеет

прямолинейный вид и характеризует жесткость материала. Чем меньшую упругую деформацию претерпевает материал под действием нагрузки, тем выше его жесткость, которая характеризуется модулем упругости.

Модуль упругости — структурно нечувствительная характеристика, определяемая силами межатомного взаимодействия, является константой материала.

Наиболее простым методом испытания свойств является измерение твердости. Твердостью называют свойство материала оказывать сопротивление деформации в поверхностном слое при местных контактных воздействиях [32].

В последние годы для определения твердости и модуля упругости поверхностных слоев конструкционных материалов широко используется метод непрерывного индентирования при достаточно малых нагрузках. Данный метод получил название наноиндентирования (НИ), поскольку погружение индентора проходит на глубину от нескольких десятков до сотен нанометров.

В основе рассматриваемого метода лежит аналитическое решение «задачи Герца» о взаимной деформации двух твердых шаров при их сжатии. Использование модели Герца для описания взаимодействия индентора и образца считается корректным в том случае, когда поверхностные силы пренебрежимо малы по сравнению с суммарными силами взаимодействия, а радиус площади контакта существенно меньше радиуса индентора.

Основы метода НИ были разработаны в 70-х годах 20 века в СССР, где он был известен как метод кинетической твердости. Однако после публикаций американских ученых Oliver W. C. и Pharr G. M. он получил более широкое распространение и сегодня известен как метод Оливера — Фарра [33].

Метод Оливера — Фарра заключается в подборе параметров степенной функции, описывающей экспериментальную зависимость глубины погружения индентора и площади контакта от приложенной силы, и расчете твердости и модуля упругости по этим данным [33].



Следующая процедура используется для расчета приведенного модуля и твердости по кривой нагрузки и смещения. Кривую можно получить, используя степенной закон [33]:

$$P = A \cdot (h - h_f)^m, \quad (11)$$

где  $h_f$  — глубина после снятия нагрузки.

Производная степенного закона (по  $h$ ) вычисляется при максимальной нагрузке для расчета контактной жесткости  $S$ . Контактная жесткость рассчитывается из наклона верхней трети кривой разгрузки, задаваемого коэффициентом Пуассона, а также параметров индентора.

Контактная глубина индентирования  $h_c$  определяется из выражения [33]:

$$h_c = h_{\max} - 0,75 \cdot \frac{P_{\max}}{S}, \quad (12)$$

где  $h_{\max}$  — максимальная глубина погружения индентора (определяют размер отпечатка);  $P_{\max}$  — максимальная прикладываемая нагрузка.

Твердость  $H$  рассчитывается по формуле [33]:

$$H = \frac{P_{\max}}{A(h_c)}, \quad (13)$$

где  $A(h_c)$  — площадь контакта индентора с образцом.

Приведенный модуль упругости  $E_r$  рассчитывается согласно выражению [34]:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2 \cdot \sqrt{A(h_c)}} \cdot S. \quad (14)$$

На рис. 27 представлен вид сбоку области индентирования. Данный рисунок иллюстрирует взаимосвязь параметров  $P$ ,  $A$ ,  $h_c$  и  $h$ .

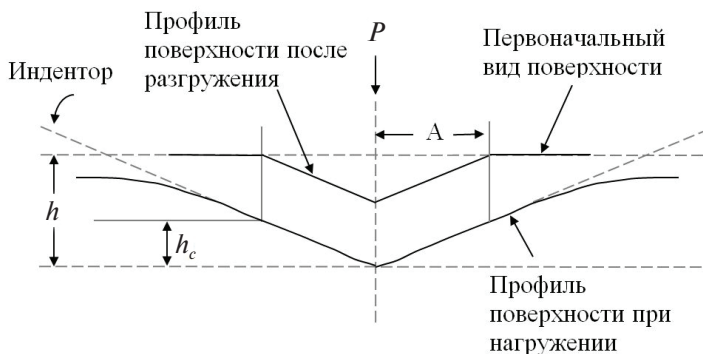


Рис. 27. Схематическое представление метода наноиндентирования [34]

## Практические задания

### № 3. Напыление углерода на диэлектрические наноматериалы

#### *Цель работы*

Изучение методов подготовки функциональных материалов, плохо проводящих электрический ток, для исследования методом электронной микроскопии, а также обучение основам работы с установкой для подготовки образцов Q150T ES и проведение ознакомительного эксперимента по напылению углерода на диэлектрические материалы.

#### *Описание установки*

Прибор Q150T ES является универсальным распылителем для нанесения покрытий или турбоиспарителем (представлен на рис. 28) на образцы для последующего их исследования с помощью электронного сканирующего микроскопа.



Рис. 28. Система Q150T ES [35]

Благодаря универсальному набору легко взаимозаменяемых вставок и столиков для образцов установка Q150T ES может быть использована для:

- напыления слоя хрома или золота на образец;
- пленок с выпаренной подложкой и реплик для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеноструктурного анализа, а также проводящих покрытий для сканирующей электронной микроскопии, используя стержни или связки углерода 3 мм или 6 мм;
- испарения металлов вверх или вниз из проволочной корзины или молибденовой «лодки»;
- очистки полос диафрагмы и других компонентов электронного микроскопа (для испарения загрязнений элемент микроскопа помещается в молибденовую «лодку» и нагревается).

Установка Q150T ES спроектирована таким образом, что позволяет напылять металлические покрытия, как описано в теоретической части, испарением металла вверх или вниз [35].

Прибор полностью адаптирован для широкого круга образцов и удобен для их погрузки и выгрузки. Установка полностью автоматизирована и снабжена пользовательскими профилями

ми управления последовательности накачки, предварительного нагрева, дегазации, времени и количества очередей испарения или распыления, а также тока, используемого в процессе.

Прибор Q150T ES оснащен системой контроля толщины пленки (film thickness monitor — FTM), которая измеряет толщину покрытия на кристалле в камере. Например, Q150T ES может автоматически прекратить цикл покрытия, когда требуемая толщина будет достигнута. Необходимую толщину проводящего покрытия также можно задавать с помощью изменения времени напыления.

Q150T ES оснащен турбомолекулярным насосом при поддержке роторного вакуумного насоса и контролируется с помощью прибора в течение полного автоматического цикла покрытия. В комплект входит вакуумная система выключения, позволяющая откачать и выключить прибор и оставить камеру под вакуумом.

Установка Q150T ES оснащена стандартным столиком. Его изображение приведено на рис. 29. Высоту стандартного столика над опорной плитой можно регулировать путем перемещения воротника вверх или вниз по шахте.

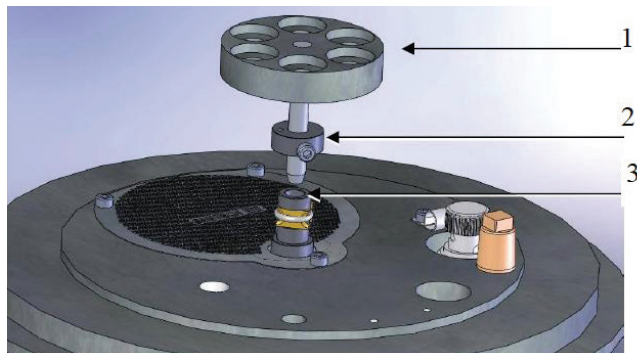


Рис. 29. Установка стандартного столика:

- 1 — стандартный столик; 2 — воротник для регулировки высоты; 3 — втулка диска вращения [35]

В качестве насадки для распыления следует использовать стержни из углерода. На рис. 30 показана насадка для распыления (вид сверху).

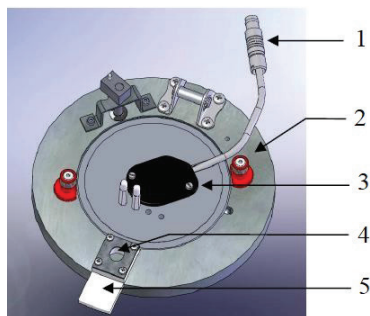


Рис. 30. Насадка для распыления (вид сверху):

- 1 — провод для подключения насадки распыления; 2 — винты для крепления;  
3 — насадка для напыления; 4 — задвижка; 5 — подъемная рукоятка [35]

Есть две вставки, предназначенные для размещения стержней углерода диаметром 3 мм или 6 мм (рис. 31). Длина стержней должна быть 4,5 см.

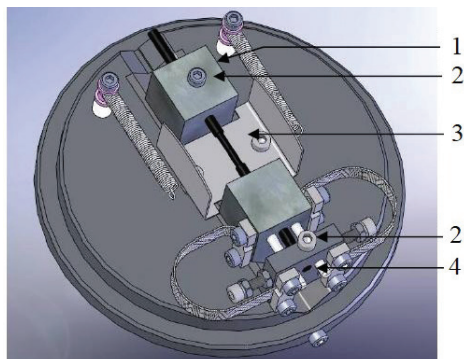


Рис. 31. Вставка из углеродных стержней:

- 1 — фиксированный зажим; 2 — винт для зажима; 3 — углеродные стержни;  
4 — сборка скользящих зажимов [35]

Важно, чтобы форма концов углеродных стержней соответствовала установкам выбранного профиля для уменьшения вероятности повреждения прибора из-за чрезмерного тока. На рис. 32 показана наиболее оптимальная форма углеродных стержней (длина острого конца примерно 4 мм, диаметр 1,4 мм).



Рис. 32. Рекомендуемая форма углеродных стержней [35]

Для формирования формы углеродных стержней диаметром 3 мм используется специальный инструмент, представленный на рис. 33.

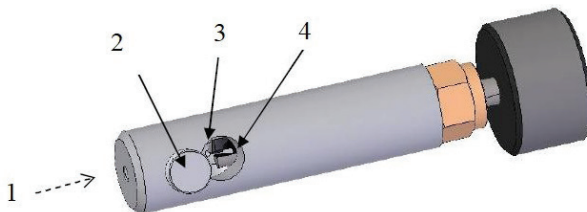


Рис. 33. Инструмент для формирования формы углеродных стержней:

- 1 — место для вставки стержня; 2 — винт с накатанной головкой;  
3 — углубление; 4 — фрезы [35]

*Работа с профилями.* При включении прибора с помощью переключателя, расположенного на задней панели, загорится ЖК-дисплей и появится экран в режиме ожидания. Пространство экрана разделено на три основные части:

- Панель Меню с вкладками Edit (Правка), Service (Сервис) и Help (Справка).
- Кнопки Run Profile (профиль запуска) и Edit Profile (изменить профиль), а также кнопка выбора профиля. Чтобы начать процесс напыления, нужно просто выбрать профиль и нажать на кнопку Run Profile.

- Дисплей, на котором отображается информация о вакууме/накачке: измерение и считывание информации о давлении в камере; индикатор турбоскорости.

По умолчанию установка Q150T имеет несколько профилей для общих задач (табл. 4).

Таблица 4

**Стандартные профили Q150T**

Название профиля	Назначение
QT Time Chromium	Напыление покрытия выполняется с использованием насадки хрома
QT Chromium 5nm	Напыление покрытия выполняется с использованием насадки хрома; в данном режиме используется система контроля толщины пленки FTM. Процесс напыления останавливается при толщине покрытия 5 нм
QT Metal evaporation	Напыление покрытий с использованием металлических насадок
QT Aperture cleaning	Стандартный режим для очистки диафрагмы
QT Pulse rod evaporation	Испарение с использованием углеродных стержней
QT Pulse cord evaporation	Испарение с использованием углеродных волокон
QT Vent chamber	Накачка воздуха
QT Vacuum shutdown	Откачка камеры до 1 мбар позволяет отключение под вакуумом

При нажатии на кнопку Run Profile установка Q150T начинает накачивать камеру. После завершения выполнения процесса установка Q150T начинает вентилировать камеру. Далее необходимо записать информацию о контроле толщины или тока. Когда процесс вентиляции камеры завершится, дисплей вернется в режим ожидания.









Редактор профиля Profile Editor (Edit→Profiles на панели Меню) позволяет создавать, изменять или удалять профили. Кнопка New позволяет создавать новый профиль, кнопка Edit — изменять настройки профиля, а кнопка Delete — удалять профиль.

Для того чтобы создать новый профиль, нужно в отображающемся редакторе профилей нажать на кнопку New или на Profiles в корневом каталоге.

Выберите тип необходимого профиля в раскрывающемся списке Select Required Process (табл. 5). Далее введите имя профиля. Нажмите на кнопку ОК, чтобы подтвердить изменение профиля. Кроме того, можно нажать на кнопку Cancel, чтобы закрыть диалоговое окно без создания нового профиля. Новый профиль создается с использованием параметров по умолчанию для выбранного типа процесса.

Таблица 5

Тип профилей и их обозначение

Изображение	Профиль/Тип процесса
	Timed sputter (распыление по времени)
	FTM terminated sputter (распыление, регулируемое FTM)
	Aperture cleaning (очистка диафрагмы)
	Metal evaporation (испарение металла)
	Pulse cord evaporation (импульсное испарение волокон)
	Pulse rod evaporation (импульсное испарение стержня)
	Vacuum shutdown (откачка вакуума)
	Vent chamber (накачка воздуха)



Для того чтобы изменить настройки профиля, нужно нажать на его имя в Profile Editor и на кнопку Edit. Отобразится таблица с параметрами профиля. Чтобы изменить параметр, нажмите на его значение (оно затем выделится синим цветом), а затем нажмите на кнопку Edit. Для подтверждения изменений профиля нажмите на кнопку ОК.

В руководстве по эксплуатации [35] находятся таблицы, в которых перечислены параметры, доступные в каждом типе профиля, с указанием их значений по умолчанию и разрешенными диапазонами (табл. 6).

Таблица 6

**Параметры профиля «Carbon Pulse Rod evaporation»**

Параметр	Значение по умолчанию	Минимальное значение	Максимальное значение
Ток импульса, А	75	0	90
Максимальное напряжение импульса, В	20	0	20
Длительность импульса, с	1	0,02	3
Количество импульсов	1	1	5
Интервал между импульсами, с	10	1	30
Время дегазации, с	10	2	60
Ток дегазации, А	20	0	40
Максимальный ток дегазации, А	40	0	50
Максимальное напряжение дегазации, В	10	0	20
Инструментальный фактор	2	0,1	10

*Порядок выполнения работы:*

1. Включение прибора.

а. Включить прибор, используя выключатель, расположенный на задней панели.

- b. Открыть выпадающий список профилей и выбрать режим «Vent chamber» для накачки воздуха. Нажать на кнопку Run Profile.
  - c. Проверить, открывается ли крышка камеры. Если камера не открывается, повторить действия п. 1b.
2. Подготовка углеродных стержней.
- a. Отломить стержень длиной 45 мм.
  - b. Держа инструмент для формирования формы стационарно, вставить углеродный стержень снизу на половине пути через окно, как видно на рис. 33, в углублении в нижней части отверстия. Резец должен быть отодвинут от стержня до упора.
  - c. Аккуратно затянуть винт с накатанной головкой для того, чтобы угольный стержень держался на месте.
  - d. Удерживая корпус формирователя с очень небольшой силой, осторожно повернуть черную ручку на конце инструмента для придания формы по часовой стрелке. Поворачивать ручку до нужной длины, очищая пыль с угольного стержня по мере необходимости.
  - e. Далее раскрутить винт с накатанной головкой и снять стержень осторожно, чтобы не повредить сформированный конец стержня. Если стержень обломился, он может быть удален. Для этого необходимо открутить медную муфту, удалить резец и вытолкнуть сломанный конец стержня таким образом, чтобы не повредить зубы резца.

**ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ:** *Будьте осторожны при обращении с резцом: он очень острый!*

- f. После придания формы сточить неровные края углеродных стержней о шкурку.
3. Установка насадки.
- a. С усилием нажать на верхнюю крышку камеры, чтобы освободить защелку.
  - b. Поднять крышку камеры.

- c. Повернуть два винта 2, чтобы освободить и убрать установленную насадку для распыления 3 (см. рис. 30).
  - d. Подготовить насадку распыления для установки. Для того чтобы подготовить насадку из углеродных стержней, необходимо сначала убрать упаковку. Обратите внимание! На наружном уплотнительном кольце крышки не должно быть мусора или повреждений (нужно очистить или заменить при необходимости).
  - e. Поместить вставку в положение во внешнем кольце крышки и закрепить.
  - f. Установить углеродный стержень плоским выровненным концом в неподвижный терминал до середины, закрепить.
  - g. Установить угольный стержень заостренным концом в подвижный терминал. Расстояние между стержнями должно быть примерно 5 мм.
  - h. Выдвинуть сборку скользящих зажимов, перемещая их вправо. Затянуть зажимной винт, чтобы зафиксировать углеродный стержень в положение.
  - i. Убедиться, что на клеммах медных контактов на верхней части насадки и нижней части крышки нет загрязнений и повреждений и что верхние грани плоские — для обеспечения хорошего электрического контакта.
  - j. Закрыть крышку камеры.
4. Подготовка образца.

**ВНИМАНИЕ:** *Процесс подготовки образцов нужно проводить в перчатках!*

- a. На стандартный столик (см. рис. 29, п. 1.2) прикрепить маленький столик для образцов (держатель образца).
- b. На держатель образца наклеить двусторонний скотч. Аккуратно пинцетом убрать верхнюю защитную часть скотча.
- c. Прикрепить на скотч образец (необходимо сдуть лишние частицы и пыль с поверхности образца). Для «сте-

кания заряда» наклеить вторую полоску двустороннего скотча таким образом, чтобы один его конец касался образца, а другой был прикреплен к столику.

- d. Открыть крышку камеры.
- e. Установить столик (держатель) с образцом в вакуумную камеру прибора Q150T ES.

**ВНИМАНИЕ: Убедиться, что датчик системы контроля толщины пленки закрыт.**

- f. Проверить, что камера стоит ровно (необходимо, чтобы стенка вакуумной камеры плотно облегла уплотнитель), закрыть крышку камеры.
5. Напыление углерода.
- a. Создать новый профиль (п. 1.3 «Работа с профилями»), установить необходимые настройки в соответствии с полученным вариантом и табл. 7 и 8. Согласовать выбор типа профиля, режима и времени напыления с преподавателем.
  - b. Открыть выпадающий список профилей и выбрать название созданного профиля. Нажать на кнопку Run Profile.
  - c. В процессе напыления может высветиться сообщение: «Remaining». Чтобы продолжить работу, нужно нажать кнопку «Continue».
  - d. После завершения напыления нужно открыть крышку, достать столик.
6. Выключение прибора.
- a. Удалить профиль.
  - b. Откачать вакуум (режим Vacuum shutdown). Нажать на кнопку Run Profile.
  - c. После завершения всех необходимых операций выключить прибор.
7. Подготовка отчета.
- a. Провести анализ полученных результатов, обосновать выбор настроек профиля.
  - b. Написать отчет.

Таблица 7

**Зависимость толщины покрытия от времени при одном импульсе**

Время, с	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,5	2
Толщина покрытия, нм	0,15	0,2	0,3	0,45	0,6	0,8	1,1	1,5	2,1	2,9	9,4	36,9

Таблица 8

**Входные параметры**

№ варианта	Толщина покрытия, нм	№ варианта	Толщина покрытия, нм
1	0,6	14	4
2	0,75	15	4,4
3	0,9	16	5,8
4	1	17	6
5	1,2	18	6,3
6	1,35	19	7,5
7	1,5	20	8,4
8	1,6	21	8,7
9	1,8	22	10,5
10	2,25	23	11,6
11	2,4	24	14,5
12	3	25	37,6
13	3,2		

**№ 4. Определение твердости и модуля упругости конструкционных наноструктурных материалов**

*Цель работы*

Изучение метода наноиндентирования для определения механических свойств конструкционных материалов, обучение основам работы с контрольно-измерительным прибором Nysitron TI 750 Ubi и проведение ознакомительного эксперимента по определению твердости и модуля упругости в кварце и анионодефектном оксиде алюминия.

### *Описание установки*

Прибор Hysitron TI 750 Ubi является контрольно-измерительным прибором для проведения наномеханических испытаний.

Ниже перечислены основные компоненты Hysitron TI 750 Ubi [34]:

- гранитный каркас;
- система перемещения по осям  $X/Y$  и  $Z$ ;
- система оптических камер;
- пьезосканер TriboScanner;
- блок преобразователя;
- система виброизоляции;
- звукоизолирующая оболочка;
- стойка электроники (контрольный блок performech и блок регулирования системы перемещения);
- компьютерная система получения данных.

В качестве индентора в приборе Hysitron TI 750 Ubi используется зонд Берковича. Зонд Берковича — стандартный зонд (3-сторонний пирамидальный зонд), используемый в методе наноиндентирования. Его схематическое трехмерное изображение представлено на рис. 34.

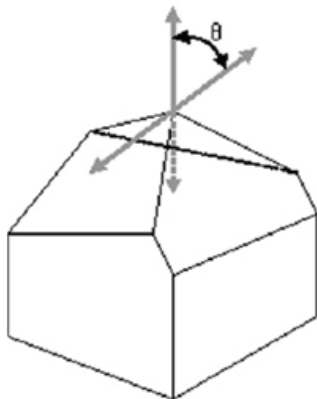


Рис. 34. Схематическое 3-D изображение зонда Берковича [34]

Общий прилежащий угол зонда, угол от одного края к противоположной стороне, составляет  $142,35^\circ$ . Половинный угол (halfangle), или угол от перпендикуляра к одной стороне ( $\theta$ ), составляет  $65,35^\circ$ . Соотношение сторон зонда 1:8. Типичный радиус кривизны для стандартного зонда Берковича составляет приблизительно 150 нм. Доступны более острые зонды Берковича с радиусом менее 50 нм.

Широко признанные модели для наноиндентирования используют эту геометрию, потому что зонд Берковича имеет такое же отношение глубины к площади, как у Вискерса. Этот зонд является лучшим для самых объемных образцов, если шероховатость более чем  $\approx 50$  нм. Он также хорошо работает для тонких пленок, если шероховатость более чем  $\approx 200$  нм в толщину. В этом случае следует использовать зонд с радиусом кривизны менее 50 нм.

Зонды Берковича обычно обеспечивают хорошее изображение SPM. При исследовании мягких образцов возникают большие погрешности и плохое изображение. Поэтому следует проводить эксперименты на твердых материалах.

Ниже перечислены основные области применения индентирования для зондов Берковича:

- объемные керамики и стекла;
- объемные металлы и стали;
- тонкие, жесткие пленки и покрытия толщиной более чем 100 нм;
- жесткие, гладкие биоматериалы (полированные образцы костей и зубов);
- жесткие полимеры (модуль упругости больше, чем 1 ГПа).

На рис. 35 представлен пример листа калибровки зонда, где изображены топография поверхности после проведения измерений.

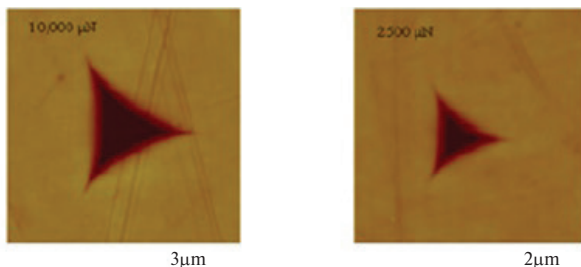


Рис. 35. Пример листа калибровки зонда [34]

*Гранитный каркас.* Приборы Nysitron расположены на тщательно сконструированном гранитном каркасе. Гранитный каркас с двухопорным мостиком используется в оборудовании Nysitron, чтобы:

- обеспечить рифленый каркас для установки компонентов;
- обеспечить температурную стабильность оборудования;
- уменьшить шумы, поступающие из окружающей среды;
- уменьшить резонансные частоты.

Платформа перемещения по оси  $Z$  устанавливается на гранитном мостике. Пьезосканер и преобразователь прикрепляются к платформе перемещения по оси  $Z$  при помощи специально разработанных скоб, что позволяет точно выбирать область анализа. Система оптической камеры прикрепляется к платформе перемещения по оси  $Z$  рядом с преобразователем, что позволяет точно выбирать область анализа между оптическим видом и областью проведения испытаний [34].

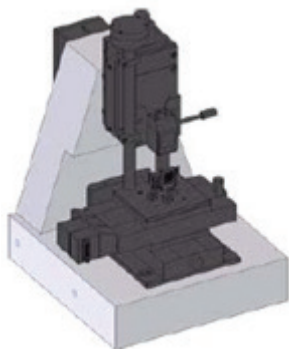


Рис. 36. Гранитный каркас прибора Nysitron TI 750 Ubi [34]

На рис. 36 показан гранитный каркас (светло-серого цвета) и соответствующие прикрепленные к нему компоненты системы (темно-серого цвета).



*Система перемещения по осям X/Y и Z.* Приборы Hysitron TI 750 Ubi оснащены автоматическими системами перемещения по осям X/Y и Z. Системы автоматического перемещения управляются при помощи поставляемого контроллера системы перемещения (расположенного в стойке электроники прибора) через компьютерную систему оборудования [34].

*Звукоизолирующая оболочка.* Оборудование Hysitron оснащено звукоизолирующей оболочкой (рис. 37), разработанной для минимизации акустических шумов, блокирования воздушных потоков, а также для выполнения роли термического буфера для уменьшения дрейфа. Передняя дверка обеспечивает доступ внутрь прибора, а боковое и переднее окошко позволяют пользователю видеть позицию платформ перемещения и блока преобразователя для облегчения грубого позиционирования [34].



Рис. 37. Звукоизолирующая оболочка прибора Hysitron TI 750 Ubi [34]

*Система оптических камер.* Все установки TI 750 Ubi оснащены системой оптических камер. Есть два типа систем оптических камер, предлагаемых Hysitron для TI 750 Ubi: оптическая камера вида «сверху вниз» и оптическая камера вида «наконечник». Система оптических камер расположена на левой стороне платформы перемещения по оси Z.

Оптическая камера вида «наконечник», используемая в приборах TI 750 Ubi, показана на рис. 38. ПЗС детектор (CCD), используемый в оптической камере данного типа, контролируется через USB и обеспечивает максимальное разрешение 640×480. Фокусировка регулируется путем ослабления и скольжения небольшого винта по оптической колонне вверх или вниз. Поляризационные линзы (расположены ниже фокусирующего винта) можно ослаблять и поворачивать для регулировки интенсивности света, попадающего на ПЗС-камеру [34].

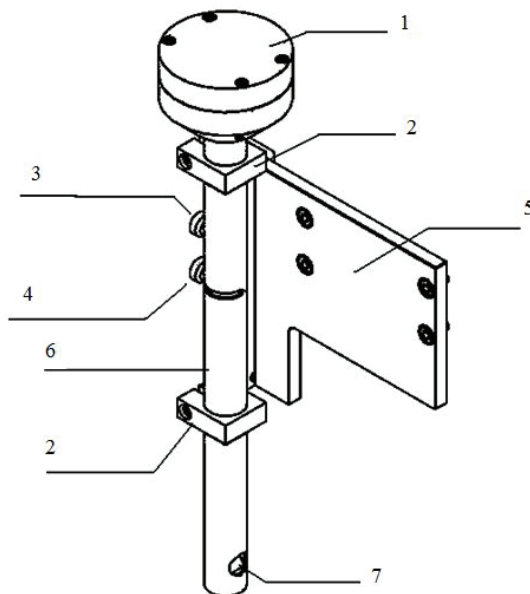


Рис. 38. Система оптической CCD-камеры вида «наконечник» прибора Hysitron TI 750 Ubi:

1 — CCD-камера; 2 — держатель оптики; 3 — регулировка фокуса; 4 — регулировка поляризации; 5 — присоединение к платформе перемещения по оси Z; 6 — оптическая колонна; 7 — зеркало [34]

Все преобразователи системы оптической камеры вида «наконечник» оснащены светодиодами и контроллерами интенсивности светодиодов (рис. 39), которые соединяются последовательно с кабелем преобразователя сигнала от блока управления к преобразователю.

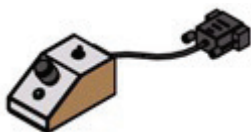


Рис. 39. Контроллер интенсивности светодиодов [34]

Контроллер интенсивности светодиодов имеет настройки «High» (высоко), «Low» (низко) и «Off», а также ручку для регулировки интенсивности света. Для того чтобы система оптической камеры вида «наконечник»

нормально функционировала, зеркало и оптическая колонна должны быть выровнены корректно с зеркалом на узле датчика, чтобы убедиться, что зонд можно просматривать в ПО TriboScan [34].

*Пьезосканер TriboScanner.* TriboScanner разработан для точного позиционирования зонда для наноиндентирования до и после проведения измерений. Точность, обеспечиваемая трехосным пьезосканером, гораздо выше, чем для платформы перемещения по осям  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , поэтому окончательное позиционирование зонда на поверхности образца осуществляется при помощи TriboScanner. Он используется для in-situ получения СЗМ изображений поверхности образца до и/или после индентирования или испытания твердости. Это позволяет очень точно (с точностью  $\pm 20$  нм) позиционировать образец, а также провести исследование поверхности после испытания для получения качественной и количественной информации об области измерений. In-situ изображения могут быть использованы для определения характера разрушения (адгезия, раскалывание, нагромождение и т. д.), а также для определения величины деформации при различных видах анализа [34].

TriboScanner (см. рис. 40) находится в стационарном режиме при проведении наноиндентирования или испытания твердости царапанием (скретч-теста). Любая активизация при проведении измерений производится при помощи преобразователя. Получение любых in-situ изображений и горизонтальное позиционирование без задействования платформы осуществляется при помощи TriboScanner.

Пьезосканер TriboScanner является крайне чувствительным элементом оборудования. Любая грубая сила или сдвиговые усилия, приложенные к внутренней пьезотрубке, могут вызвать крайне сильные повреждения. Пользователь должен обращаться со сканером с крайней осторожностью.

TriboScanner позволяет получать изображение образца и точно позиционировать зонд за счет использования последователь-

ной пьезоэлектрической керамической трубки (см. рис. 41). Пьезоэлектрическая керамика быстро изменяет свою форму при приложении высокого напряжения. Размеры увеличиваются в одном направлении и уменьшаются в другом, при этом объем сохраняется постоянным. Конфигурация трубки используется из-за ее неотъемлемо жесткой конструкции [34].

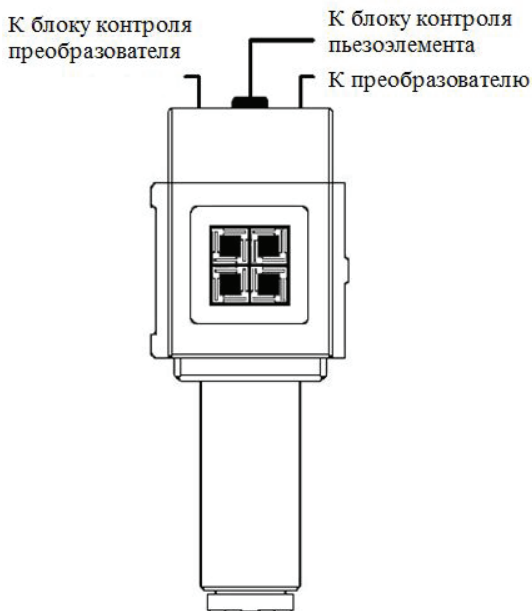


Рис. 40. Пьезосканер TriboScanner [34]

Верхняя половина трубки TriboScanner состоит из четырех отдельных четвертинок цилиндра. Каждая четвертинка трубки контролирует перемещение в различных направлениях:  $+X$ ,  $+Y$ ,  $-X$  или  $-Y$ . Нижняя половина трубки TriboScanner состоит из одного элемента пьезокерамики. Когда подается питание на каждый отдельный фрагмент верхней части трубки TriboScanner, керамический материал такого фрагмента удли-

няется вдоль оси сканера, а его стенки становятся тоньше. Это вызывает изгиб трубки в соответствующую сторону. При подаче питания на нижнюю часть трубки она удлиняется, что обеспечивает перемещение вдоль оси  $Z$ . Путем изменения напряжения, подаваемого на все пять фрагментов трубки, можно достичь перемещения в трехмерном пространстве.

В идеальном случае деформация пьезокерамики является линейной функцией приложенного напряжения, однако в действительности поведение пьезоматериалов отклоняется от идеального. Для всех пьезоматериалов характерен небольшой гистерезис и дрейф. Гистерезис наблюдается, когда механический отклик керамики запаздывает по сравнению с подаваемым напряжением. Эффекты гистерезиса увеличиваются при циклической подаче увеличивающихся и уменьшающихся напряжений.

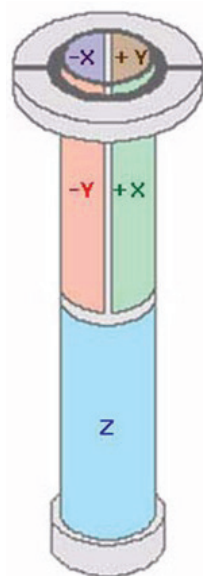


Рис. 41. Устройство пьезокерамической трубки TriboScanner [34]

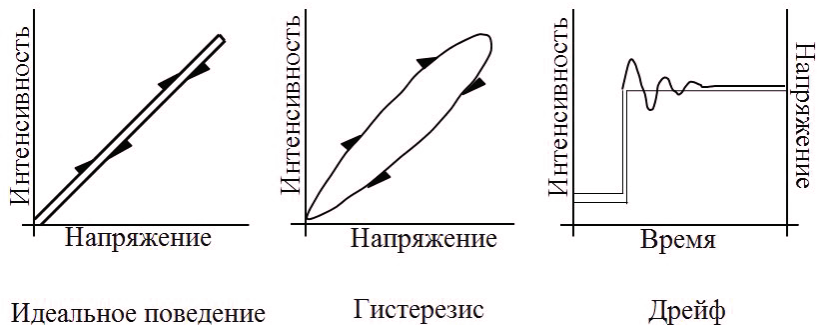


Рис. 42. Идеальное поведение, гистерезис и дрейф пьезоэлектрического материала [34]

Дрейф наблюдается при неожиданном и значительном изменении напряжения, подаваемого на пьезоэлемент. Пьезоматериал продолжает немного деформироваться после первоначального изменения. Это зачастую приводит к перегрузке и колебаниям в течение короткого периода времени до достижения желаемой деформации. Примеры идеального поведения пьезоматериала, гистерезиса и дрейфа представлены на рис. 42 [34].

*Блок преобразователя.* Центральной частью всех систем Nysitron является запатентованный трехдисковый ёмкостный преобразователь/датчик перемещений, разработанный Nysitron (рис. 43). Трехдисковая ёмкостная структура преобразователя обеспечивает высокую чувствительность, большой динамический диапазон и линейный выходной сигнал ёмкости/перемещений. Благодаря малой массе центрального диска преобразователя (~200 мг) прибор обладает минимальной чувствительностью к внешним вибрациям, что также позволяет проводить испытания наноиндентирования с низкой нагрузкой (менее 25 мкН) [34].

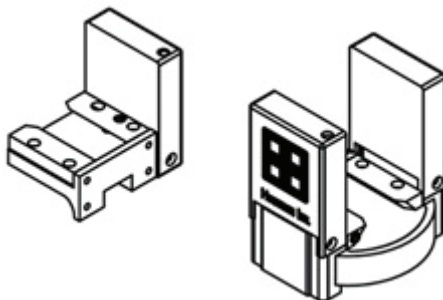


Рис. 43. Стандартные блоки 1D и 2D преобразователя [34]

Блок 1D преобразователя (только для продольных усилий) состоит из датчика силы/перемещения, панели управляющей схемы и металлических деталей, используемых для присоединения преобразователя к TriboScanner. Блок 2D преобразователя

(для продольных и поперечных усилий) состоит из компонентов блока 1D преобразователя и двух дополнительных датчиков преобразователя, закрепленных на противоположных сторонах блока 1D преобразователя под углом  $90^\circ$  к нему. Схема поперечного сечения блоков 1D и 2D преобразователя представлена на рис. 44 [34].

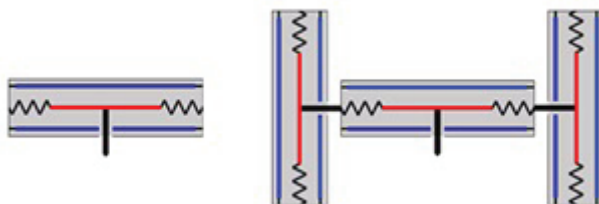
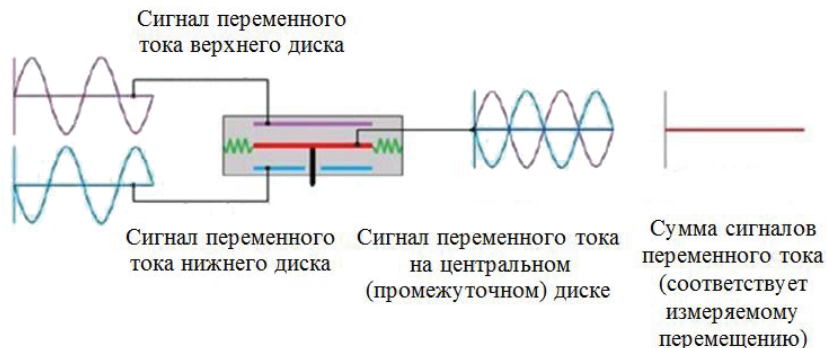


Рис. 44. Схема поперечного сечения блоков 1D (слева) и 2D (справа) преобразователей [34]

Блок преобразователя: измерение перемещений. Датчик преобразователя состоит из двух зафиксированных внешних электродов (ведущих дисков), которые перемещаются под действием сигналов переменного тока, смещенных по фазе на  $180^\circ$  относительно друг друга. Поскольку ведущие диски параллельны друг другу и расположены близко по сравнению с их горизонтальными размерами, потенциал электрического поля между дисками изменяется линейным образом.

Поскольку сигналы, подаваемые на ведущие диски, равны по величине, но противоположны по полярности в любой момент времени, потенциал электрического поля является максимальным (равным подаваемому сигналу) на ведущих дисках и минимальным (равным нулю, поскольку два сигнала с противоположной полярностью компенсируют друг друга) в точке ровно посередине между ведущими дисками (см. рис. 45).

1 — Квазистатический преобразователь в состоянии покоя



2 — Квазистатический преобразователь с приложенной нагрузкой

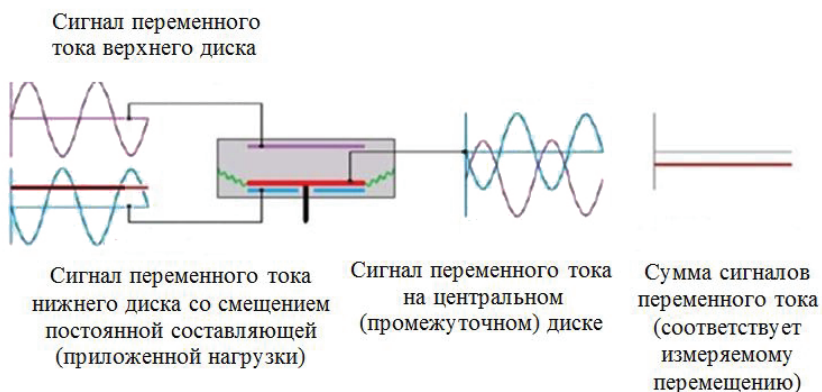


Рис. 45. Схема запуска преобразователя [34]

Полное входное сопротивление (импеданс) системы значительно выше, чем полное выходное сопротивление (импеданс) преобразователя, поэтому центральный электрод приобретет тот же потенциал, который имеется в его позиции между ведущими дисками. В результате получается биполярный выходной сигнал, равный по величине сигналу на ведущем диске при мак-



симальном отклонении, нулю в центральной позиции, и изменяющийся линейным образом в точках между максимальным смещением и центральной позицией [34].

*Блок преобразователя: измерение силы.* Сила прикладывается к преобразователю электростатически. Для того чтобы приложить силу, к нижнему диску конденсатора прикладывается большое смещение за счет постоянного тока (до 600 В). Это создает электростатическое притяжение между центральным и нижним диском, в результате чего центральный диск притягивается вниз. Величина силы может быть рассчитана, исходя из величины приложенного напряжения. Максимальная нормальная сила, которая может быть приложена в стандартных преобразователях, составляет около 10 мН, хотя существуют также модели с максимальной величиной нормальной силы около 30 мН [34].

*Система виброизоляции.* Из-за высокой чувствительности наномеханических испытаний все приборы Nysitron оснащены системой виброизоляции. В системах Nysitron используется активная система виброизоляции Herzan™ AVI-350 S/LP. Данная система виброизоляции состоит из контроллера и двух рельсов, которые расположены с двух сторон под гранитным основанием внутри акустической оболочки. Внутри каждой рельсы находятся четыре пьезоэлектрических датчика вибраций, которые непрерывно детектируют изменения через внутренний контур обратной связи. Четыре электродинамических преобразователя прикладывают уравнивающую силу для подавления вибраций, зарегистрированных датчиками в диапазоне низких частот (0–200 Гц). Вибрации более высоких частот пассивно гасятся благодаря массе гранитного основания и системе пружин в рельсах.

Для того чтобы активная система виброизоляции работала правильным образом, контроллер должен быть включен, а переключатель — переключен на режим Enabled («Задействован») (при этом загораются зеленый и оранжевый светодиоды). Если

оранжевый светодиод мигает, это означает, что прибор подвергся сильной тряске, которую система виброизоляции не может уравновесить, или же контроллер был только что включен. Оранжевый светодиод будет мигать в течение нескольких секунд, пока система перезагружается и затем восстанавливает свои виброизоляционные свойства.

Набор красных светодиодов загорается, когда система уловила вибрацию и пытается ее изолировать. В случае если красный светодиод продолжает гореть, возможно, следует перезагрузить систему виброизоляции, или же имеется проблема в работе системы виброизоляции [34].

Область управления столиком позволяет пользователю перемещать предметный столик по осям  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ , нажимая на площадку движения. При перемещении столика пользователь может выбрать один из определяемых диапазонов скоростей: медленная (slowest), средняя (slow), быстрая (fast), более быстрая (fastest). Скорость движения увеличивается по мере перемещения курсора к внешней стороне площадки. Направление движения столика изменяется при выборе точки, расположенной ближе/дальше от соответствующей оси.

Перед тем как перемещать предметный столик по какой-либо из осей, следует выставить безопасную высоту (Z Fly Height или Safety Height). По умолчанию она определяется как 1 мм выше самой высокой точки образца. Это сведет к минимуму вероятность того, что зонд соприкоснется с поверхностью образца.

Поскольку программный модуль оснащен пакетом управления с обратной связью, можно выбрать необходимый режим в выпадающем меню управления обратной связью (Control Feedback). Доступны для работы три режима:

- Open Loop — режим без обратной связи.
- Load Control — режим контроля нагрузки.
- Displacement Control — режим контроля перемещения.

При выборе какого-либо режима параметры функции нагрузки меняются. В данной работе понадобятся только первые два режима.

Для того чтобы задать функцию нагрузки, необходимо ввести следующие параметры:

- **Peak Force** — усилие в пике — используется для ввода значения силы максимума функции нагрузки (для всех сегментов функции) в режимах без обратной связи и контроля нагрузки.
- **Количество сегментов.** Поле **Segment #** показывает число сегментов для открытой функции нагрузки. Максимальное число сегментов 3. Для того чтобы увеличить/уменьшить число сегментов, необходимо нажать на кнопку **Add Segment/Remove Segment**.
- **Segment Time** — позволяет пользователю определить длительность (время) выбранного сегмента. Скорость нагружения **Loading Rate** будет автоматически рассчитана. Если задать значение **Loading Rate**, значение в графе **Segment Time** также будет вычислено программой.
- **Data Points** — показывает число точек данных, которые будут накапливаться в течение длительности выбранного сегмента функции нагрузки. Рассчитывается на основе **Segment Time** и **Data Acq. Rate**.
- **Data Acq. Rate** — позволяет пользователю определить количество точек данных, которые накапливаются в секунду на время испытаний. Значение по умолчанию 200 точек/с.

### *Содержание работы*

Произвести измерения и выполнить расчеты, используя входные параметры из табл. 9.

Таблица 9

**Входные параметры**

№ варианта	Размер сканирования, мк	Усилие воздействия на поверхность, мкН	Сила давления, мкН	Время нагружения, с	Время разгружения, с
1	10	5	5000	10	9
2	15	2	13000	20	15
3	10	1	5000	9	5
4	5	5	7500	12	15
5	15	2	13000	16	12
6	10	1	5000	15	11
7	15	5	12000	14	15
8	10	2	5500	13	12
9	5	1	8000	17	11
10	15	5	13000	16	15
11	10	2	6000	15	12
12	15	1	12500	14	11
13	10	5	9000	13	15
14	5	2	8000	17	12
15	15	1	12000	16	11
16	10	5	6500	15	15
17	15	2	13000	14	12
18	10	1	5000	13	11
19	5	5	10000	17	15
20	15	2	13000	16	12
21	10	1	7000	15	11
22	5	5	5000	14	15

*Порядок выполнения работы:*

1. Включение прибора.

1.1. Включить прибор, используя выключатель «Power», расположенный внизу на передней панели. Для того чтобы уменьшить влияние теплового дрейфа прибора, до измерений необходимо подождать 15 минут.

1.2. Включить компьютер.

1.3. Запустить программный модуль «TriboScan».

2. Установка образца.

2.1. Открыть переднюю дверку звукоизолирующей оболочки прибора.

2.2. Аккуратно пинцетом взять образец и поместить на предметный столик. Образец представляет собой исследуемый материал, приклеенный на ферромагнитную пластинку с помощью эпоксидной смолы. В предметном столике под индентором расположен магнит, поэтому образец хорошо закреплен.

2.3. Проверить, что образец находится непосредственно под индентором (если есть необходимость, можно поправить пинцетом).

2.4. Заккрыть дверцу камеры.

3. Измерение твердости и модуля упругости.

3.1. Открыть вкладку Sample Navigation.

3.2. При помощи микрометрического регулятора выровнять образец относительно индентора в плоскости  $XY$ .

3.3. При помощи шкалы ускорения по оси  $Z$  на панели Stage Controls опустить индентор на расстояние от поверхности образца, равное примерно 1 мм.

3.4. Создать границы области исследований на поверхности образца, нажать на клавишу Create Boundary.

3.5. Проверить наличие команды Safety Height, нажать на клавишу Quick Approach (автоматическая подводка пьезосканера). Записать цифры из строчки Last Contact (глубина проникновения индентора в мм).

3.6. Открыть вкладку Imaging → in-situ. Установить параметры сканирования для образца  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> в соответствии с табл. 9.

3.7. Для запуска сканирования поверхности образца нажать Sample Approach → Start Scan.

3.8. Перед индентированием нужно выполнить индентирование в воздухе. Для этого необходимо перейти на вкладку Imaging → in-situ и нажать Withdraw, затем на вкладке Load Function выбрать режим Open Loop и нажать кнопку Air Indent. Сохранить данные.

3.9. Чтобы провести непосредственно процесс индентирования, необходимо перейти на вкладку Imaging → in-situ и нажать Sample Approach, затем на вкладке Load Function перейти в режим Load Control. В соответствии с номером варианта и табл. 9 установить параметры функции нагрузки и нажать Perform Indent. Сохранить данные.

3.10. Перейти на вкладку Analysis и нажать Execute Fit.

3.11. Сохранить данные в текстовый файл: Add Curv → Add → OK → Mult. Cur. An. → Save.

3.12. Провести сканирование поверхности образца после индентирования согласно пунктам 3.6 и 3.7.

3.13. Перейти на вкладку Imaging → in-situ и нажать Withdraw

4. Выключение прибора.

4.1. Поднять зонд.

4.2. Выйти из программы TriboScan.

4.3. Достать образец. Поскольку образец находится на подложке из ферромагнитного материала, нужно использовать специальный пинцет.

4.4. После завершения всех необходимых операций выключить прибор и компьютер.

5. Подготовка отчета.

5.1. Выполнить теоретические расчеты модуля упругости, твердости и погрешностей по данным, сохраненным в текстовом файле. Сравнить полученные результаты с экспериментальными и со стандартными значениями исследуемого материала, провести их анализ.

5.2. Написать отчет.

## **Контрольные вопросы**

---

1. Что такое конструкционный наноматериал?
2. Назовите виды конструкционных наноматериалов.

3. Какие методы получения наноструктурных материалов вы знаете?
4. Какие существуют методы горячего прессования?
5. В чем заключается закон Холла — Петча?
6. Назовите методы получения нанопорошков.
7. Что такое интенсивная пластическая деформация?
8. Дайте определение интерметаллидам.
9. Какие Вы знаете методы нанесения нанопокровов?
10. Что такое кристаллизация из аморфных сплавов?
11. Дайте определение композиционным материалам.

---

## Библиографический список

---

1. Третьяков Ю.Д. Нанотехнологии. Азбука для всех / Ю.Д. Третьяков ; под ред. Ю.Д. Третьякова. Москва : Физматлит, 2008. 368 с.
2. Третьяков Ю.Д. Основные направления фундаментальных и ориентированных фундаментальных исследований в области наноматериалов / Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин // Международный научный журнал Альтернативная экология и энергетика. 2009. № 6. С. 39–67.
3. Богатство наномира. Фоторепортаж из глубин вещества [Электронный ресурс] / Е.А. Гудилин [и др.] ; под ред. Ю.Д. Третьякова. 2-е изд. (эл.). Москва : Бином. Лаборатория знаний, 2012. 176 с.
4. Лукашин А. В. Функциональные наноматериалы / А. В. Лукашин, А.А. Елисеев. Москва : Физматлит, 2010. 456 с.
5. Старостин В. В. Материалы и методы нанотехнологии: уч. пособие / В. В. Старостин. Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 431 с.
6. Zeiss EVO MA and LS Series. Scanning Electron Microscopes: Operator User Guide. Cambridge: Carl Zeiss SMT Ltd, 2008. P. 60.
7. Соломонов В. И. Импульсная катодолюминесценция и ее применение для анализа конденсированных веществ / В. И. Соломонов, С. Г. Михайлов. Екатеринбург : УрО РАН, 2003. 182 с.
8. Спивак Г. В. Локальная катодолюминесценция и ее возможности для исследования зонной структуры твердых тел / Г. В. Спивак, В. И. Петров, М. К. Антошин // Успехи физических наук. 1986. Т. 148, вып. 4. С. 689–717.



9. Добрецов Л. Н. Эмиссионная электроника / Л. Н. Добрецов, М. В. Гомоюнова. Москва : Наука, 1966. 564 с.
10. Гоулдстейн Дж. Практическая растровая электронная микроскопия / Дж. Гоулдстейн, Х. Яковица. Москва : Изд-во «Мир», 1978. 356 с.
11. Fitting H.-J. Electron beam excitation in thin layered samples / H.-J. Fitting // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2007. V. 159. P. 46–52.
12. Glavatskikh I. A. Self-consistent electrical charging of insulating layers and metal-insulator-semiconductor structures / I. A. Glavatskikh, V. S. Kortov, H.-J. Fitting // J. Appl. Phys. 2001. V. 89, № 1. P. 440–448.
13. Alig R. C. Electron-hole-pair creation energies in semiconductors / R. C. Alig, S. Bloom // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 35. P. 1522–1525.
14. Schreiber Erik. Monte-Carlo-Simulationen des elektronischen Hoochfeldtransportes in dielektrischen Schichten: Dissertation. Dr. rer. nat / Erik Schreiber // Rostock. 2000. 156 p.
15. Рид С. Дж. Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии / С. Дж. Б. Рид. Москва : Техносфера, 2008. 232 с.
16. Рыжонков Д. И. Наноматериалы: учебное пособие / Д. И. Рыжонков, В. В. Лёвина, Э. Л. Дзидзигури. Москва : Бинوم. Лаборатория знаний. 2008. 365 с.
17. INCA Energy. Руководство пользователя. United Kingdom: Oxford Instruments Analytical, 2004. С. 73.
18. Кузнецов С. И. Квантовая оптика. Атомная и ядерная физика. Физика элементарных частиц [Электронный ресурс] / С. И. Кузнецов. Режим доступа: [http://ens.tpu.ru/POSOBIE\\_FIS\\_KUSN/Квантовая оптика. Атомная и ядерная физика. Физика элементарных частиц/main-1.htm](http://ens.tpu.ru/POSOBIE_FIS_KUSN/Квантовая%20оптика.%20Атомная%20и%20ядерная%20физика.%20Физика%20элементарных%20частиц/main-1.htm). Загл. с экрана.
19. Московское представительство Oxford Instruments [Электронный ресурс] // Подразделение Oxford Instruments

- NanoAnalysis, специализирующееся исключительно на продвижении и поддержке приборов для электронно-зондового микроанализа: [сайт]. Режим доступа: <http://www.oxinst.ru/html/Detectors2.htm>. Загл. с экрана.
20. Никитюк Н. М. Особенности детекторов, электроники и триггерной системы установки Alice / Н. М. Никитюк, В. Н. Самойлов // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2012. Т. 43, вып. 4. С. 940–1013.
  21. Быков Ю. А. Конструкционные наноматериалы / Ю. А. Быков // Металлургия машиностроения. 2011. № 2. С. 28–37.
  22. Металлические материалы в государственной научно-технической программе «Перспективные материалы» / Н. П. Лякишев, О. А. Банных, К. Б. Поварова, С. И. Тишаев // Изв. АН СССР. Металлы. 1991. № 6.
  23. Лякишев Н. П. Наноматериалы конструкционного назначения / Н. П. Лякишев, М. И. Алымов // Рос. нанотехнологии. 2006. Т. 1, вып. 1–2. С. 71–81.
  24. Ковнеристый Ю. К. Объемно-аморфизирующиеся металлические сплавы / Ю. К. Ковнеристый. Москва : Наука, 1999. 80 с.
  25. Кайбышев О. А. Сверхпластичность, измельчение структуры и обработка труднодеформируемых сплавов / О. А. Кайбышев, Ф. З. Утяшев. Москва : Наука, 2002.
  26. Панин В. Е. Наноструктурирование поверхностных слоев конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий / В. Е. Панин, В. П. Сергеев, А. В. Панин. Томск : Изд-во Томского политех. ун-та, 2009. 285 с.
  27. Григорьянц А. Г. Основы лазерной обработки материалов / А. Г. Григорьянц. Москва : Машиностроение, 1989. 304 с.

28. Марков А. И. Ультразвуковое резание труднообрабатываемых материалов / А. И. Марков. Москва : Машиностроение, 1968. 368 с.
29. Данилин Б. С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок / Б. С. Данилин. Москва : Энергоатомиздат, 1989. 328 с.
30. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия / А. А. Андреев, Л. П. Саблев, В. М. Шулаев, С. Н. Григорьев. Харьков : ННЦ ХФТИ, 2005. 236 с.
31. Хокинг М. Металлические и керамические покрытия. Получение, свойства и применение / М. Хокинг, В. Вассантасри, П. Сидки ; перевод под ред. Р. А. Андриевского. Москва : Мир, 2000. 518 с.
32. Солнцев Ю. П. Материаловедение : учебник для вузов / Ю. П. Солнцев, Е. И. Пряхин,. Санкт-Петербург : Химиздат, 2004. 736 с.
33. Вахрушев А. В. Экспериментальное исследование модуля упругости Юнга и твердости микрочастиц железа методом индентирования / А. В. Вахрушев, А. А. Шушков // Химическая физика и мезоскопия. 2009. Т. 11, № 2. С. 258–262.
34. HYSITRON TI 750 Ubi User Manual. Hysitron Incorporated. 2010. P. 286.
35. Q1507 S/E/ES Sample Preparation System. Instruction Manual. — Quorum Technologies. Режим доступа: [www.quorumtech.com](http://www.quorumtech.com). Загл. с экрана.

Для заметок

---

Для заметок

---

*Учебное издание*

**Звонарев Сергей Владимирович**

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ  
И КОНСТРУКЦИОННЫЕ  
НАНОМАТЕРИАЛЫ**

Редактор *Н. П. Кубыщенко*

Верстка *О. П. Игнатьевой*

Подписано в печать 10.08.2018. Формат 60×84/16.  
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 7,7.  
Уч.-изд. л. 7,0. Тираж 50 экз. Заказ 210

Издательство Уральского университета  
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ  
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5  
Тел.: +7 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41  
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ  
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4  
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13  
Факс: +7 (343) 358-93-06  
<http://print.urfu.ru>



